

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**“OXIDACIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN Y TOLUENO UTILIZANDO
ÓXIDOS MIXTOS DE Ce-Mn COMO CATALIZADORES”**

POR:

IAM. EDDY JONATAN MORENO ROMÁN

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN; SEPTIEMBRE 2020



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

FECHA: 2020/08/18

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

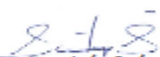
Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es **"OXIDACIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN Y TOLUENO UTILIZANDO ÓXIDOS MIXTOS DE Ce-Mn COMO CATALIZADORES"**, que presenta el ING. EDDY JONATAN MORENO ROMÁN, como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS, del programa MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y nivel CIENTÍFICO, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea APROBADO.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,


Dr. Santiago Iván Suárez Vázquez
Director de Tesis y Evaluador



Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, CP 66455
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México
Tels. 81 83294000 ext. 7200 / 8114424400
<http://fic.uanl.mx>



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

FECHA: 20/Septiembre/07

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es "OXIDACIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN Y TOLUENO UTILIZANDO ÓXIDOS MIXTOS DE Ce-Mn COMO CATALIZADORES", que presenta el ING. EDDY JONATAN MORENO ROMÁN, como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS, del programa MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y nivel CIENTÍFICO, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea APROBADO.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Arquímedes Cruz López

Co-director de Tesis y Evaluador



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria Apdo. Postal 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450
Tels. (81) 14434400 ext. 6724 y 4447, 83294000 ext. 7216,7284
www.ingenieriacivil.uanl.mx

2020/08/27

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es **"OXIDACIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN Y TOLUENO UTILIZANDO ÓXIDOS MIXTOS DE Ce-Mn COMO CATALIZADORES"**, que presenta el ING. EDDY JONATAN MORENO ROMÁN, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Celestino García Gómez
Evaluador

APROBACIÓN DE LA TESIS

Dr. Santiago Iván Suárez Vázquez

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Arquímedes Cruz López

CO-ASESOR DE TESIS

Dr. Celestino García Gómez

CO-ASESOR DE TESIS EXTERNO

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel

**Subdirector de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Civil-
UANL.**

Dedicatoria

A mis padres...

A mi novia Karla...

A mis hermanos...

**Quienes han hecho éste trayecto más agradable y por siempre darme
los ánimos de seguir mis sueños...**

Agradecimientos

Agradezco primeramente a Dios por ser quien me ha puesto en este camino que sin duda me ha otorgado experiencias únicas inigualables y únicas que han dado un gran giro a mi vida tanto personal como profesional.

Quiero también agradecer a mis padres Ana Isabel y José Rafael Francisco y a mi novia Karla “mi shikita” por todo su apoyo y su amor incondicional quienes han sido mi motorcito del día a día, quienes me han impulsado a sacar la mejor versión de mí. Quiero decirles que sin ustedes y su apoyo nunca habría podido lograr este trabajo y este camino durante estos dos años. Gracias por tanto amor, tantas alegrías y por estar conmigo tanto en los momentos buenos y no tan buenos, los amo con todo mi corazón. Además, gracias por siempre darme todo por mí, sin importar que o como, simplemente, gracias infinitas.

Por otro lado, quiero agradecer al Dr. Santiago Suárez, estoy completamente agradecido con usted por darme siempre su apoyo, impulsarme a ser mejor cada día, por ayudarme a superarme día a día con los retos que se pudieron presentar en el trayecto. Agradezco infinitamente su amistad brindada en todo momento, por dejar por un lado el pensamiento convencional y ayudarme a conseguir la colaboración internacional que hasta ahora ha dado frutos buenos. Gracias por confiar en mí.

De la misma manera, al Dr. Arquímedes Cruz quien me ha brindado su apoyo incondicional, por tenerme paciencia en todos los sentidos y por ser un roomie excepcional, gracias por su apoyo y por la motivación que me brindó en esta etapa.

Al Dr. Celestino quien se ha tomado el tiempo de acompañarme en el camino de la investigación del presente trabajo durante estos dos años, gracias por sus enseñanzas.

Además, quiero agradecer a mis compañeros de trabajo, al Dr. Ábrego, Mtra. Lirio Reyna, Ing. Alfredo Cruz y Ing. Alejandra Cassanova, gracias a ustedes por hacer este camino lleno de alegrías y buenos momentos, lo aprecio mucho.

Finalmente, pero no menos importante, quiero agradecer profundamente a la Dra. Sonia Gil, Dr. Ángel Caravaca y Dra. Anne Giroir-Fendler por el recibimiento al Laboratorio CARE perteneciente al IRCELYON de la Université Claude Bernard Lyon 1. Gracias por la enseñanza que me dejó mi estadía acerca de la oxidación catalítica de tolueno y la elucidación del mecanismo de reacción de tolueno, por la paciencia, el tiempo y recursos invertidos en mí.

Además, los participantes en el presente proyecto de investigación expresan su más sincero agradecimiento a:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el Proyecto CONACYT Desarrollo de nuevos catalizadores con estructura núcleo-coraza a base de metales de transición abundantes soportados sobre perovskitas del

tipo ABO_3 sintetizados por métodos de química suave para su aplicación en la adsorción y reducción selectiva de contaminantes causantes del efecto invernadero” con clave **No. A1-S-13217 apoyado por el Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT**

Al Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica 2020 (PAICYT 2020) promovido por la Subdirección de Investigación y Desarrollo Tecnológico de la UANL por el proyecto titulado: Desarrollo de catalizadores multifuncionales con énfasis en la mitigación de emisiones atmosféricas. **PAICYT 2020 CEI 356-20**

A la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en particular al **Programa de fomento y consolidación de proyectos de investigación y desarrollo tecnológico**, por el apoyo hacia el proyecto “Estudio comparativo de la oxidación catalítica del hollín utilizando nanopartículas de Cu soportado sobre óxidos mixtos” **PAIFIC/2018-4**.

Al CONACYT por la beca otorgada **Número de CVU:929029; beca nacional 2018-000068-02NACF-03094** y por la beca de movilidad no. **2019-000016-01NACF-00790** que me ha permitido complementar el trabajo de investigación y mi formación en diferentes aspectos como el profesional, cultural, social entre otros.

A la **Facultad de Ingeniería Civil** en particular a la administración del **Dr. Pedro L. Valdez Tamez** y **Dr. Ricardo González Alcorta** por todo el apoyo brindado.

A la **Universidad Claude Bernard Lyon 1, IRCELYON** específicamente a Dra. Sonia Gil-Villarino, Dr. Ángel Caravaca y Dra. Anne-Giroir-Fendler integrantes del laboratorio Characterization and remediation of pollutants in air and water (CARE) por el apoyo recibido durante la estancia de investigación.

Al **Departamento de Ingeniería Ambiental** dirigido por el Dr. Bejamín Limón Rodríguez y a todos los integrantes del mismo; asimismo, al **Departamento del Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Construcción (LCMC-FIC)** por todas las facilidades brindadas durante el trabajo de experimentación.

Al **Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnologías de la Universidad Nacional Autónoma de México específicamente** a Dr. Rodolfo Zanella Specia por todo el apoyo recibido en asesoría y análisis de los catalizadores.

A la **Facultad de Ciencias Químicas** de la Universidad Autónoma de Nuevo León en particular a la Dra. Astrid Sánchez Vázquez por todo el apoyo el recibido en el análisis de los catalizadores.

Resumen

Los motores de inyección directa de gasolina y diésel son ampliamente utilizados en la actualidad para las aplicaciones móviles. La combustión incompleta de estos motores produce gases tóxicos tales como el CO, NOx, COVs y material particulado. Estos dos últimos son de los principales contribuyentes para la contaminación del aire ya que son los principales precursores para la formación del *smog* fotoquímico y los problemas a la salud en las grandes ciudades. Como alternativa para reducir las emisiones se han propuesto convertidores catalíticos a base de metales nobles como Pt, Ag, Au, Pd, etc., los cuáles presentan desventajas como altos costos de producción, fácil desactivación y envenenamiento en presencia de azufre (común en los combustibles de México). Por otro lado, los catalizadores de tipo perovskitas han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas debido a sus ventajas como estabilidad térmica, resistencia al envenenamiento y bajo costo. En el presente trabajo, los catalizadores del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ y $\text{Ce}_x/\text{LaMnO}_3$ con diferente carga de Ce fueron sintetizados por el método hidrotermal y se evaluó su comportamiento en la oxidación catalítica del hollín y tolueno. Los catalizadores fueron caracterizados por DRX, MEB, H_2 -TPR, XPS, entre otros. Los resultados obtenidos por XPS demostraron que la incorporación del Ce en la LaMnO_3 promueve la relación de $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{lat}}$ provocada por los estados de oxidación presentes en el catalizador y a su vez, promueve la formación de Mn^{4+} que contribuyeron a la movilidad de oxígeno. Por otro lado, los catalizadores impregnados demostraron una fuerte presencia del Ce^{4+} lo que favorece la adsorción de oxígeno y la formación de especies de Mn^{4+} que contribuye con la actividad catalítica. De la misma manera, la incorporación del Ce en los catalizadores dopado promovió las propiedades redox a bajas temperaturas debido a la presencia de las especies Mn^{4+} . Por su parte, los catalizadores impregnados demostraron un mayor consumo de hidrógeno en función del Ce agregado atribuido a la formación del CeO_2 . La actividad catalítica de hollín fue evaluada obteniendo con los catalizadores, siendo $\text{Ce}=0.30$ el más activo para las muestras dopadas con una $T_{90} = 455^\circ\text{C}$. Por otro lado, los catalizadores impregnados, obtuvieron una $T_{90}= 463^\circ\text{C}$ para la muestra $\text{Cl}= 0.10$, la cual es la que resultó con mejor actividad. Esta actividad atribuida principalmente a la movilidad de oxígeno y la reducibilidad de las especies de los catalizadores a bajas temperaturas. Además, no mostraron una desactivación después de tres ciclos catalíticos a bajas presiones parciales de oxígeno para ambos catalizadores. Por otro lado, la oxidación catalítica del tolueno se evaluó de igual manera, siendo $\text{Ce}=0.50$ y $\text{Cl}=0.05$ los catalizadores más activos entre los catalizadores dopados e impregnados respectivamente. Esta actividad es atribuida principalmente a las especies de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ y a su vez $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ que a su vez contribuyen a la movilidad de oxígeno, además, presentaron una mayor área superficial entre todos los catalizadores lo que se traduce en una mayor capacidad de sitios activos. Finalmente, éstos demostraron una alta selectividad hacia CO_2 a bajas presiones parciales de oxígeno y no mostraron una desactivación después de tres ciclos catalíticos.

ÍNDICE

Dedicatoria.....	I
Agradecimientos	II
Resumen	IV
I. Introducción	1
1.1. Contaminación atmosférica.....	2
1.2. Emisiones naturales	3
1.3. Emisiones antropogénicas	3
1.3.1. Fuentes fijas.....	4
1.3.2. Fuentes móviles	5
1.3.3. Emisión de contaminantes criterio	5
1.3.4. Clasificación del material particulado	9
1.3.4.1. Partículas según su origen.....	9
1.3.4.2. Partículas según su tamaño.....	10
1.3.4.3. Partículas según su proceso de formación	10
1.3.4.4. Partículas filtrables y condensables	12
1.4. Características de las partículas.....	13
1.5. Compuestos orgánicos volátiles (COVs).....	13
1.5.1. Agrupación de los COVs	14
1.5.2. Agrupación de los COVs según su peligrosidad	14
1.5.3. Según su punto de ebullición	15
1.6. Normatividad	16
1.7. Emisiones de hollín	17
1.7.1. Efectos en la salud causados por el hollín	21
1.7.2. Contribución del hollín a la contaminación atmosférica y al medio ambiente.....	23
1.8. Tolueno	25
1.8.1. Propiedades del tolueno	25
1.8.2. Tolueno: su impacto a la salud y al medio ambiente	25
1.8.3. Usos y fuentes del tolueno	26
1.9. Alternativas para la eliminación de tolueno y hollín presentes en el aire	27
1.9.1. Adsorción.....	27
1.9.2. Biorremediación	28
1.9.3. Filtros.....	29

1.9.4. Catálisis oxidativa	30
II. Antecedentes y objetivos	33
2.1. Catálisis oxidativa en la actualidad	34
2.1.1. Metales nobles	34
2.1.2. Oxidación catalítica de hollín y tolueno.....	37
2.2. Óxidos Mixtos con estructura tipo perovskita ABO_3 y abatimiento de hollín	41
2.2.1. Efecto del dopaje en la oxidación catalítica	41
2.3. Óxidos mixtos base de Mn-Ce y su aplicación para la combustión catalítica de hollín y tolueno.....	43
2.4. Hipótesis	45
2.5. Objetivos	45
2.5.1 Objetivo	45
2.5.2 Objetivos específicos	45
III. Metodología	46
3.1. Síntesis de los catalizadores.....	47
3.2. Caracterización de los materiales	48
3.2.1. Difracción de rayos X	48
3.2.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)	49
3.2.3. Fisisorción de nitrógeno.....	50
3.2.3. Espectroscopia de fotoelectrons emitidos por rayos X (XPS).....	51
3.2.4. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H_2 -TPR).....	52
3.2.5. Espectroscopía infrarroja de reflexión difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)	52
3.3. Actividad catalítica de hollín y tolueno	53
3.3.1. Oxidación catalítica de hollín	53
3.3.2. Oxidación catalítica del tolueno.....	53
3.3.3. Detección de CO y CO_2 en las reacciones de oxidación.....	54
3.3.4. Cálculos de energía de activación.....	54
IV. Resultados y discusión.....	55
4.1. Difracción de rayos X (DRX).....	56
4.1.1. Catalizadores dopados ($La_{1-x}Ce_xMnO_3$).....	56
4.1.2. Catalizadores impregnados ($CeO_x/LaMnO_3$).....	59
4.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	61
4.2.1. Catalizadores dopados	61
4.2.2. Catalizadores impregnados.....	64

4.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)	66
4.3.1. Catalizadores dopados	66
4.3.2. Catalizadores impregnados.....	70
4.4 Fisisorción de nitrógeno.....	72
4.4.1. Catalizadores dopados	72
4.4.2. Catalizadores impregnados.....	75
4.5. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	77
4.5.1. Catalizadores dopados e impregnados	80
4.6. Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR).	89
4.6.1. Catalizadores dopados	89
4.7. Actividad catalítica en la reacción de oxidación de hollín	91
4.7.1. Actividad catalítica en la reacción de oxidación del hollín en atmósfera de 20% O ₂ /N ₂ utilizando los catalizadores dopados.	91
4.7.2. Actividad catalítica en la reacción de combustión del hollín en atmósfera 5% O ₂ /N ₂ utilizando los catalizadores dopados.....	96
4.7.3. Actividad en la reacción de oxidación del hollín en atmósfera de 20% O ₂ /N ₂ utilizando los catalizadores impregnados	99
4.7.4. Actividad en la reacción de oxidación del hollín en atmósfera de 5% O ₂ /N ₂ utilizando los catalizadores impregnados	102
4.8. Actividad catalítica en la reacción de oxidación de tolueno	104
4.8.1. Actividad catalítica a 20% O ₂ /N ₂ utilizando los catalizadores dopados.....	105
4.8.2. Actividad catalítica a 20% O ₂ /N ₂ utilizando los catalizadores impregnados.....	108
4.8.3 Actividad catalítica de tolueno en atmósfera de 5% O ₂ /N ₂	110
4.8.3. Espectroscopia infrarroja de reflexión difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)	111
4.8.4. Mecanismo de reacción de tolueno.....	117
V. Conclusiones y productos derivados del presente trabajo de tesis.	119
5.1. Conclusiones.....	120
5.2. Productos obtenidos en el presente trabajo de tesis	125
VI. RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO	130
6.1. Para los catalizadores dopados.....	131
6.2. Para los catalizadores impregnados	131
6.3. Técnicas de caracterización	131
VII. Referencias	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la composición química del hollín [36].	12
Figura 2. Emisión de hollín a nivel mundial [58].	18
Figura 3. Emisiones producidas en México por sectores industriales [59].	19
Figura 4. Vehículos registrados en México clasificados por categorías [10].	21
Figura 5. Molécula del tolueno (No. CAS. 108-88-3).	25
Figura 6. Mecanismo de reacción del hollín bajo catalizadores de Ce-Mn.	39
Figura 7. Mecanismo de reacción de tolueno sobre óxidos mixtos.	41
Figura 8. Reactor para la oxidación de hollín y tolueno elaborado para el presente trabajo de Tesis.	47
Figura 9. Difractogramas obtenidos para los catalizadores dopados.	57
Figura 10. Difractogramas obtenidos en la reflexión 32.8° en 2θ para los catalizadores dopados.	57
Figura 11. Parámetros de red y factor de tolerancia para los catalizadores dopados	58
Figura 12. Difractogramas obtenidos de los catalizadores impregnados.	60
Figura 13. Difractogramas obtenidos en la reflexión 32.8° en 2θ .	60
Figura 14. Parámetros de red y factor de tolerancia para los catalizadores impregnados.	61
Figura 15. Micrografías de los catalizadores dopados.	63
Figura 16. Micrografías de los catalizadores impregnados	65
Figura 17. Micrografías de los catalizadores dopados; a) Ce=0.00, b) Ce=0.05, c) Ce=0.10, d) Ce=0.30, e) Ce=0.50 y f) Ce=0.00	69
Figura 18. Micrografías de los catalizadores impregnados; a) Cl=0.00, b) Cl=0.05, c) Cl=0.10, d) Cl=0.30, e) Cl=0.50 y f) Cl=0.05	72
Figura 19. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores dopados.	74
Figura 20. Distribución del tamaño de poro para los catalizadores dopados.	75
Figura 21. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores impregnados.	76
Figura 22. Distribución del tamaño de poro de los catalizadores impregnados.	77
Figura 23. Espectro general de XPS de los catalizadores dopados.	78
Figura 24. Espectro general de XPS de los catalizadores impregnados.	79
Figura 25. Espectros de XPS en alta resolución de los catalizadores dopados en la región del O 1s.	81
Figura 26. Espectros de XPS en alta resolución de los catalizadores impregnados en la región del O 1s.	82
Figura 27. Espectros de XPS en alta resolución de los catalizadores dopados en la región Mn 2p.	83
Figura 28. Espectros de XPS en alta resolución de los catalizadores impregnados en la región Mn 2p.	84
Figura 29. Espectros de XPS en alta resolución de los catalizadores dopados en la región de Ce 3d.	86
Figura 30. Espectros de XPS en alta resolución de los catalizadores impregnados en la región de Ce 3d.	87

Figura 31. Perfiles de H ₂ -TPR de los catalizadores dopados.	90
Figura 32. Perfiles de H ₂ -TPR de los catalizadores dopados.	91
Figura 33. Conversión de CO ₂ durante la reacción de oxidación de hollín en función de la temperatura en condiciones 20% O ₂ /N ₂ en contacto íntimo de los catalizadores dopados.	92
Figura 34. Conversión de CO ₂ durante la reacción de oxidación de hollín en función de la temperatura en condiciones 20% O ₂ /N ₂ en contacto ligero de los catalizadores dopados.	92
Figura 35. Isotermas de reacción catalítica de hollín a T ₁₀	94
Figura 36. Mecanismo de reacción propuesto en el presente trabajo para la oxidación catalítica del hollín; a) Ce=0.00; b) Ce=0.30 [158].	95
Figura 37. Comparación entre la actividad a condiciones atmosféricas y a bajas P _{O2} en contacto íntimo.	97
Figura 38. Comparación entre la actividad catalítica a condiciones atmosféricas y a bajas P _{O2} en contacto ligero.	98
Figura 39. Reusabilidad del catalizador Ce=0.30 en la reacción catalítica de hollín a bajas P _{O2} durante tres ciclos de reacción.	99
Figura 40. Actividad catalítica de las muestras impregnadas.	100
Figura 41. Actividad catalítica de hollín para los catalizadores impregnados en contacto ligero.	101
Figura 42. Comparación entre la actividad catalítica a condiciones atmosféricas y a bajas P _{O2} en contacto íntimo.	103
Figura 43. Reusabilidad de los catalizadores impregnados a bajas P _{O2}	104
Figura 44. Actividad catalítica a condiciones atmosféricas utilizando los catalizadores dopados.	105
Figura 45. Reusabilidad de los catalizadores Ce=0.50.	106
Figura 46. Estabilidad catalítica de los catalizadores dopados e impregnados.	108
Figura 47. Actividad catalítica de los catalizadores impregnados.	109
Figura 48. Comparación entre la actividad catalítica a condiciones atmosféricas y a bajas P _{O2} en la oxidación del tolueno.	111
Figura 49. Adsorción de tolueno en el catalizador Ce=0.00.	112
Figura 50. Adsorción de tolueno/He en el catalizador Ce=0.50.	113
Figura 51. Desorción de tolueno/He con respecto a la temperatura en el catalizador Ce=0.00.	114
Figura 52. Desorción de tolueno en He para los catalizadores Ce=0.50.	115
Figura 53. Espectros de la oxidación catalítica de tolueno sobre Ce=0.00.	116
Figura 54. Espectros de la oxidación catalítica de tolueno sobre Ce=0.50.	117
Figura 55. Esquema representativo del mecanismo de reacción por medio del catalizador Ce=0.50.	118
Figura 56. Página principal del artículo publicado.	125
Figura 57. Carta de aceptación al congreso IMRC.	126
Figura 58. Constancia de participación del IMRC.	127
Figura 59. Constancia de asistencia otorgada por la Facultad de Ciencias Químicas.	128
Figura 60. Constancia otorgada como ponente.	128
Figura 61. Carta de aceptación de la Beca de Movilidad Extranjera.	129

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de COVs según su punto de ebullición	16
Tabla 2. Comparación de la normatividad en México contra otros países.	17
Tabla 3. Cantidad de vehículos registrados en México [60].....	20
Tabla 4. Propiedades microestructurales de los catalizadores dopados.....	59
Tabla 5. Propiedades microestructurales de los catalizadores impregnados.....	61
Tabla 6. Análisis EDS de los catalizadores dopados.	64
Tabla 7. Análisis EDS de los catalizadores impregnados.	66
Tabla 8. Propiedades texturales de los catalizadores dopados.	73
Tabla 9. Propiedades texturales de los catalizadores impregnados.....	76
Tabla 10. Análisis cuantitativo para los catalizadores representativos.....	80
Tabla 11. Propiedades superficiales de los catalizadores representativos obtenidos mediante la técnica XPS.....	89
Tabla 12. Actividad catalítica de hollín bajo condiciones atmosféricas.	93
Tabla 13. Actividad catalítica de hollín a bajas P_{O_2} en contacto íntimo.	97
Tabla 14. Actividad catalítica de hollín a bajas P_{O_2} en contacto ligero.	98
Tabla 15. Temperaturas de la reusabilidad del catalizador $Ce=0.30$ durante tres ciclos diferentes de reacción a bajas P_{O_2}	99
Tabla 16. Temperaturas de la actividad catalítica para las muestras impregnadas.	101
Tabla 17. Temperaturas de la actividad catalítica para los catalizadores impregnados en contacto ligero.	102
Tabla 18. Temperaturas de la actividad catalítica para los catalizadores impregnados en contacto íntimo.	103
Tabla 19. Reusabilidad durante los tres ciclos catalíticos del catalizador $Cl=0.10$	104
Tabla 20. Temperaturas obtenidas durante la reacción oxidativa de tolueno.....	106
Tabla 21. Temperaturas obtenidas durante la reacción oxidativa de tolueno para los catalizadores impregnados.	110
Tabla 22. Temperaturas obtenidas a bajas P_{O_2} para los catalizadores más activos.	111

I. Introducción

1.1. Contaminación atmosférica

El aire es una mezcla de gases principalmente compuesto por dos elementos Nitrógeno (N_2) en un 78% y en oxígeno (O_2) en un 21% y otros elementos trazas. Al igual que el agua, es un elemento importante para la vida, ya que es fundamental debido a que, en ausencia de él, la vida humana y animal no podría llevarse a cabo. Esto se debe a que todas las células del cuerpo humano y de los seres vivos requieren oxígeno para realizar las funciones metabólicas para obtener energía (ATP) de los nutrientes esenciales de la vida. El intercambio de gases entre la región atmosférica, la sangre del cuerpo y las células, es esencial para la vida, este proceso se llama respiración [1]. Al igual que todos los procesos, en los seres humanos esta se lleva a cabo por medio de algunos órganos como lo son la nariz, la tráquea, laringe, pulmones, bronquios y faringe [1]. La falta de alguno de ellos causa una deficiencia en el proceso de respiración dificultando el proceso natural de ella. Estos órganos pueden dañarse de dos maneras como el tabaquismo y por inhalación de aire sucio, conocida como neumoconiosis. Esta enfermedad está relacionada con los daños internos del sistema respiratorio, especialmente dañando al pulmón y es producida por la presencia de sustancias ajenas al aire una vez que han sido inhaladas [2], la adición de sustancias al aire también llamada contaminación atmosférica, puede alterar el funcionamiento del cuerpo humano y de los seres vivos en general. Esto ocasiona distintas afectaciones en los seres humanos que pueden alcanzar desde enfermedades agudas hasta crónicas [1].

El problema de la contaminación atmosférica puede llevarse a cabo por dos tipos de procesos tanto los naturales y, por otro lado, los antropogénicos. En condiciones naturales, el aire puede contaminarse por distintas fuentes como las erupciones volcánicas, corrientes de vientos e incendios forestales; mientras que las principales emisiones causadas por actividades antropogénicas son aquellas que generan los gases de efecto invernadero y partículas suspendidas en la atmósfera dentro de las cuales se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), compuestos orgánicos volátiles (COV's), ozono (O_3), por un lado y el material particulado conocido como $PM_{2.5}$

y PM_{10} por otro lado [2,3]. Este tipo de contaminación atmosférica producido por causas antropogénicas, se debe principalmente al incremento de la población, actividades económicas características de cada país y desarrollos tecnológicos e industrialización necesarios para la urbanización [3,4].

Este deterioro antropogénico de la calidad de aire a nivel global está dado principalmente por el uso de combustibles fósiles para las diversas actividades tales como la generación de energía eléctrica, el uso de automóviles y transporte público, industrias manufactureras, minería, etc. [5].

1.2. Emisiones naturales

Se refiere a la generación de emisiones producidas por volcanes, océanos, respiración de plantas, suspensión de suelos, emisiones por digestión anaerobia y aerobia de sistemas naturales. En general, son las emisiones provenientes de las actividades naturales conocidos como ciclos biogeoquímicos. En general, son las emisiones provenientes de las actividades naturales y que pueden producir compuestos orgánicos tales como óxidos de nitrógeno, hidrocarburos no metanogénicos, NO_x , CH_4 , CO , y CO_2 principalmente [6].

1.3. Emisiones antropogénicas

El origen de la contaminación antropogénica, se debe primordialmente a las actividades económicas que se desarrollan diariamente, tales como las industriales mineras, agropecuarias, artesanales, domésticas, entre otras [4]. Sin embargo, las principales actividades más contribuyentes a la contaminación atmosférica son la generación de energía, procesos industriales, quema de biomasa para la producción de energía y los sistemas de transporte [7].

Por ende, las emisiones contaminantes están en función de las necesidades de la población, de tal manera que, un aumento en el tamaño de la población implica el incremento de la demanda de los servicios, como, por ejemplo, la construcción de viviendas, la generación de energía, el consumo de combustible, el servicio de transporte, entre otros [3,4,8]. Cada una de estas actividades conllevan un consumo de combustible, generalmente de origen

fósil, lo que a su vez aumentan las emisiones de contaminantes a la atmósfera.

Entre las diferentes fuentes de emisiones de contaminantes al aire, existen dos grandes grupos: las fuentes fijas y las fuentes móviles.

1.3.1. Fuentes fijas

Según la Ley General Del Equilibrio Ecológico y La Protección al Ambiente (LGEEPA) [9], dentro de esta clasificación podemos encontrar tres tipos de fuentes fijas las cuales destacan las siguientes:

A. Fuentes puntuales

Son todas aquellas derivadas de la generación de energía eléctrica y actividades industriales, tales como: la química, textil, alimentaria, maderera, metalúrgica, metálica, manufacturera y procesadora de productos vegetales y animales, entre otras.

Las emisiones provenientes de la generación de energía eléctrica, dependen de los combustibles y la eficiencia de los quemadores, el mantenimiento proporcionado a los equipos y el control de las emisiones que tengan equipados, es decir, filtros, precipitadores y lavadores.

B. Fuentes de área

Las fuentes de área representan aquellas que son demasiado numerosas y dispersas como para poder introducirlas de manera precisa en un inventario de emisiones de fuentes puntuales. Las fuentes de área representan un porcentaje significativo de las emisiones de contaminantes, por lo que deben siempre incluirse en un inventario de emisiones para cuantificar con precisión la emisión de los contaminantes.

En ésta clasificación, los datos de las emisiones pueden agruparse en función de las actividades realizadas tales como la combustión en fuentes fijas, fuentes semiestacionarias, uso de solventes, almacenamiento y transporte de derivados de petróleo, fuentes industriales y comerciales ligeras, fuentes agrícolas, manejo de residuos y fuentes de área de misceláneas [9].

1.3.2. Fuentes móviles

Como su nombre lo indica, este tipo de emisiones están constituidas por los vehículos automotores los cuales incluyen automóviles, camiones y autobuses diseñados para circular en la vía pública.

Dentro de esta categoría también están contemplados los aviones, helicópteros, ferrocarriles, tranvías, tractocamiones, motocicletas, embarcaciones, equipo y maquinarias no fijas con motores de combustión que por su operación puedan generar emisiones a la atmósfera tales como CO, CO₂, NO_x, SO_x, COVs, material particulado o también llamados como contaminantes criterio [9,10].

1.3.3. Emisión de contaminantes criterio

Estos contaminantes llamados criterios son representados por aquellos normados a los que se les ha establecido un límite máximo permisible de concentración en el aire, con la finalidad de proteger la salud humana y asegurar el bienestar de la población [11], dentro estos contaminantes criterios destacan NO_x, SO_x, CH₄, CO, O₃, CO₂, COV's, y el material particulado (PM_{2.5} y PM₁₀) [2,3,11].

A. Óxidos de nitrógeno

Se conocen como óxidos de nitrógeno a la suma total del NO y NO₂ emitidos a la atmósfera. Como contaminantes, son gases que se emiten principalmente por los procesos de combustión que se llevan a cabo en relación con las fuentes móviles (especialmente automóviles y motores diésel) y el transporte general, así como en algunas instalaciones industriales de alta temperatura y generación eléctrica [10,12].

Este fenómeno ocurre a elevada temperatura, especialmente en los procesos industriales y en los motores de combustión interna con combustibles nitrogenados característicos en el diésel, turbosina y otros hidrocarburos de cadena larga, alcanzando concentraciones de hasta el 98% de NO y un 2% de NO₂ [13].

Las emisiones de estos compuestos se deben principalmente a las fuentes móviles y están relacionadas con la concentración aire/combustible, la temperatura de combustión, así como de los equipos de tratamiento o control que puedan presentar los vehículos.

Estos gases son principalmente Gases Efecto Invernadero (GEI) indirectos y en el mundo han sido objeto de políticas ambientales por el rol en la formación de compuestos como el ozono fotoquímico, hollín, así como sus efectos de acidificación directa y su capacidad de controlar la concentración de radical hidroxilo (OH) en la atmósfera, principalmente la troposfera [10,14].

B. Óxidos de azufre (SO_x)

Los óxidos de azufre son gases que han causado una gran preocupación y han sido utilizados como indicadores del gran grupo de compuestos azufrados (SO_x), dentro de este grupo se encuentran SO , SO_2 , SO_3 , SO_4 , S_2O [15,16].

Estos compuestos son producidos principalmente cuando los gases que contiene azufre se someten a combustión, tales como las plantas generadoras de energía, la producción de azufre y la quema de carbón. Sin embargo, la fuente más común de SO_2 es la naturaleza, que está representada entre el 35-65% de las emisiones, tales como los volcanes [15,17].

Principalmente, el SO_2 es un precursor de aerosoles secundarios, ya que pueden reaccionar con una gran variedad de oxidantes producidos fotoquímicamente para formar aerosoles sulfatados [17].

C. Metano (CH_4)

El metano es uno de los GEI más fuertes y juega un rol muy importante en los efectos adversos de la emisión de los contaminantes atmosféricos.

Este compuesto puede producirse mediante la descomposición de la materia orgánica provocada por la actividad biológica, tales como [17-20]:

- A. Las actividades agrícolas relacionadas con los procesos de la fermentación como consecuencia del proceso de digestión de los seres vivos, la descomposición en condiciones anaerobias producidas por especies pecuarias y los residuos agrícolas.

B. Disposición de los residuos sólidos urbanos, básicamente descomposición de la biomasa.

C. El tratamiento anaerobio de aguas residuales.

Además de las fuentes previamente mencionadas, otras fuentes de emisiones importantes de éste compuesto, están relacionadas directamente con la producción y distribución del gas natural, petróleo y la explotación del carbón mineral.

La preocupación por la emisión de metano es debido a que tanto los seres vivos y el tratamiento de aguas residuales ha ido incrementando con el paso del tiempo, debido a esta situación, los controles de emisiones de este compuesto deben estar normadas.

D. Monóxido de carbono (CO)

Este compuesto se caracteriza por ser uno de los más estudiados debido a los grandes impactos a la salud y al medio ambiente que puede generar. Este es un gas inodoro, incoloro que puede enfermar y matar a los seres vivos de manera repentina aún en concentraciones a niveles bajos de ppm [21,22].

Este compuesto es fácilmente emitido a la atmósfera por la combustión incompleta de combustibles fósiles, tales como las de automóviles y camiones, cocinas, madera, carbón, sistemas de calefacción, entre otros [21-23].

El monóxido de carbono frecuentemente es el principal sumidero de radicales hidroxilos (OH). Bajo estas condiciones el CO puede ser un precursor principal de los efectos al cambio climático y a la contaminación atmosférica, sin embargo, por sí solo no presenta contribución al efecto invernadero [17].

Las emisiones del CO por fuentes móviles están en función de la eficiencia de combustión, así como también de los controles de emisión de post-combustión tales como los catalizadores. Además, cuando el aire se presenta en menor proporción en la relación de aire/combustible, las emisiones de CO son en mayor proporción causado principalmente por la baja concentración de aire, esto ocurre cuando los vehículos son arrancados en frío, a velocidades bajas y en altitudes en donde la P_{O_2} es relativamente baja [16,17].

E. Ozono troposférico (*smog* fotoquímico)

El ozono está presente en la estratosfera superior, donde se encarga de proteger a la Tierra de niveles dañinos de radiación ultravioleta y en concentraciones más bajas en la troposfera. Sin embargo, la emisión excesiva de compuestos tales como COVs y NO_x son precursores de la formación de *smog* fotoquímico [17].

El *smog* fotoquímico es una mezcla de gases y partículas en el aire, formado a través de las emisiones de humo y niebla mediante la radiación solar. La formación del *smog* está relacionada directamente bajo las condiciones climáticas y la topografía de la tierra [24]. Bajo condiciones normales, el aire más cálido se eleva a la atmósfera superior continuamente. Este constante movimiento dispersa los contaminantes alrededor y previene que el *smog* se acumule a nivel del suelo. Sin embargo, en algunas ocasiones, el gradiente de temperatura es inverso, y el aire superior, es más cálido que el aire inferior, a este fenómeno se le conoce como inversión térmica [24]. El problema de la inversión térmica explica la formación del *smog* fotoquímico, y éste fenómeno puede ocurrir de distintas maneras, ya sea cuando la masa de aire cálido y menos denso se mueve sobre la masa de aire frío y más denso, o cuando el aire cálido se mueve a través del suelo frío y las temperaturas del suelo son más bajas que la de la tropósfera. Estos fenómenos impiden que la masa de aire se pueda mover libremente y forman una capa en la troposfera que actúa como un resumidero de contaminantes que absorben la radiación impidiendo la salida de ellas ocasionando un efecto térmico de calentamiento [24,25].

F. Material particulado (PM)

El material particulado (PM por sus siglas en inglés), es un contaminante de la atmósfera que está compuesto por una mezcla compleja de partículas sólidas, líquidas tanto orgánicos como inorgánicos, naturales o antropogénicos, de composición variada que están suspendidas en el aire [5,26].

El material particulado puede variar, ya que dependen del origen, el tipo de formación, su composición y tamaño [27]. Básicamente, la formación de este

contaminante está en función de las condiciones climatológicas presente en la fuente de la emisión.

El material particulado puede ser emitido por gran variedad de fuentes tanto de origen natural (material mineral, erupciones volcánicas, emisiones biológicas, incendios forestales) y por la acción del ser humano (emisiones por combustión interna, procesos industriales y ganaderos, combustión de biomasa, uso de combustibles domésticos) [25-27] es decir, actividades para satisfacer nuestras necesidades.

Al tener una composición variada, las partículas tienden a clasificarse de diferente manera, por tal motivo, a continuación, se presenta la clasificación del material particulado.

1.3.4. Clasificación del material particulado

1.3.4.1. Partículas según su origen

Esta es una de las maneras más básicas de clasificar al material particulado y de algunos de los contaminantes del aire; los términos son partículas primarias y partículas secundarias conforme al presente criterio.

A. Partículas primarias

Son básicamente todas aquellas emitidas directamente a la atmósfera por actividades antropogénicas, por ejemplo: hollín, polvo de las calles, polen, entre otras [28].

B. Partículas secundarias

Las secundarias, son aquellas que son formadas en la atmósfera por reacciones fotoquímicas, estas reacciones suceden entre compuestos precursores, tales como, SO_x, NO_x, COV's y NH₃ [7,26,28], los cuales forman sulfatos, nitratos, carbonatos, hollín secundario, entre otras partículas suspendidas secundarias orgánicas que son derivadas de las reacciones fotoquímicas de los compuestos orgánicos.

1.3.4.2. Partículas según su tamaño

Esta clasificación es la más común, ya que normalmente está en función de su diámetro aerodinámico, es decir, el diámetro de partícula considerada independientemente de otros factores como la morfología, densidad o presión, además, éstas tienen una clasificación según su diámetro, partículas gruesas, finas y ultrafinas [26,29]. Las partículas también son clasificadas por el tamaño, esto se debe a que tienen muchas formas indefinidas y no es posible caracterizarlas todas mediante alguna forma geométrica, por lo tanto, se opta por utilizar un indicador especial para poder clasificarlas por este método [26,30]. Dentro de la clasificación se utilizan distintos diámetros de material particulado para partículas finamente ligeras se utilizan (PM_{10}), después vienen partículas ligeras ($PM_{2.5}$) y finalmente el material particulado grueso ($PM_{10-2.5}$) [30-32]. Normalmente, el indicador de calidad de aire referente a las partículas suspendidas totales las consideraba en un rango de 0.005 y 100 micrómetros (μm) de diámetro [33]. Sin embargo, los estudios demostraron que las partículas que pueden ser inhaladas por el sistema respiratorio son las que cuentan con un diámetro menor a 10 μm (PM_{10}) [30,34]. Por lo tanto, hoy en día, los estudios se han concentrado en las partículas con diámetros aerodinámicos menores a las 2.5 μm , ya que pueden ser más fácilmente inhalados en la contaminación por actividades al aire libre.

1.3.4.3. Partículas según su proceso de formación

Este tipo de clasificación está directamente relacionada con la formación atmosférica del material particulado. Además, se han estudiado los diámetros de las partículas las cuales se encuentran en el rango de micrómetros (μm) [26-28].

Sin embargo, el diámetro de ellas está en función de los procesos de formación, en base a ello se clasifican las partículas de manera general en modas de nucleación, Aitken, acumulación y gruesas [28,35].

A. Nucleación ($>0.02 \mu m$)

Este proceso consiste en formar pequeñas partículas a partir de la condensación de los vapores a través de las condiciones climáticas tales

como la presión, la temperatura, la humedad relativa y la concentración en la que se encuentren los vapores. En la formación de pequeños núcleos los compuestos orgánicos e inorgánicos pueden estar presentes, algunos ejemplos son vapor de agua, H_2SO_4 y NH_3 [28,35,36].

B. Aitken (0.02-0.1 μm)

Dentro este tipo de formación de partículas podemos encontrar ambos tipos de partículas emitidas según su origen, es decir, partículas primarias y secundarias. Este proceso es originado por el hombre como consecuencia del crecimiento de partículas nucleadas dado por la coagulación de los tipos de partículas. Dentro de esta clasificación están implícitos los procesos de condensación y reacciones de fase líquida que se llevan a cabo gracias a la radiación solar como, es decir, las reacciones fotoquímicas [28,34-36]. La permanencia es más duradera en este tipo de partículas y se encuentran principalmente en las ciudades que cuentan con mucha actividad antropogénica.

C. Acumulación (0.1-1 μm)

El crecimiento de estas partículas se da por reacciones en fase líquida que ocurren en las nubes por las gotas de agua contenida. Este tipo de partículas, debido a su tamaño puede darse como indicador de contaminación debido a que presentan efectos ópticos [28,36].

D. Moda gruesa (>1 μm)

Las partículas gruesas son aquellas con un diámetro mayor a 1 μm , se forman principalmente por la superficie terrestre por materiales minerales, suelos u otros materiales [35].

En base a los procesos anteriormente mencionados, las propiedades fisicoquímicas del hollín pueden variar, en la Figura 1 se ilustra un esquema general de la composición química de la molécula de hollín generado en base a la formación de hollín presentadas previamente. Sin embargo, la composición del material particulado está compuesto de alrededor del 50% de hollín, así como también presenta una fracción soluble tal como aldehídos,

alcanos, alquenos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos poliaromáticos y algunos otros derivados [36].

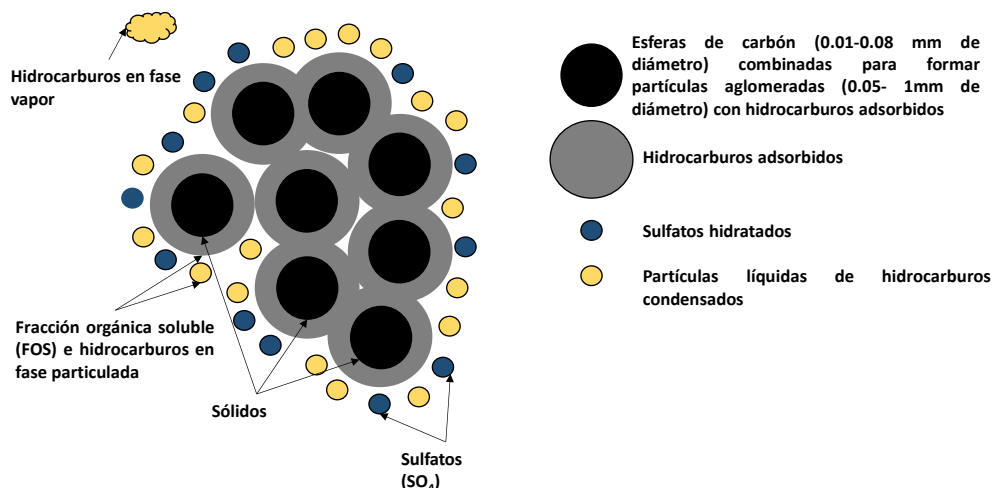


Figura 1. Esquema de la composición química del hollín [36].

Como se mencionó anteriormente, el material particulado, es una mezcla de sustancias líquidas y sólidas, volátiles orgánicas e inorgánicas, que se encuentran en suspensión en el aire, tales como los compuestos hidrocarburos poliaromáticos (PAHs). A pesar de ello, la composición química del material puede variar según los factores de los materiales minerales, por ejemplo, el uso de suelos de la zona y el tipo de suelo (generalmente depende de cuarzos, sulfatos, fosfatos, óxidos metálicos) [21].

1.3.4.4. Partículas filtrables y condensables

Como se ha mencionado, las partículas están compuestas por una fracción filtrable y una condensable, la diferencia consiste principalmente en su tamaño, el estado físico en la atmósfera y el proceso de recolección empleado.

A. Partículas filtrables

Son aquellas partículas que pueden ser recolectadas antes de un filtro de una torre de muestreo proporcionado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) [33].

B. Partículas condensables

Incluyen el material presente en el estado gaseoso que es colectado en los tubos impactadores en las torres de muestreo [33].

1.4. Características de las partículas

Como se ha mencionado previamente, las especificaciones del material particulado en contraste con las moléculas que se encuentran en fase gas como el CO_2 , CO , NO_x son compuestos químicos que están puramente definidos lo que se presentan en una simple forma, en cambio, el material particulado presenta variaciones en su forma, tamaño, composición química y una estadía diferente en la atmósfera.

Tal como estudiaron Zhang et al. [37], la morfología del PM está en función de la fuente que lo emite y se forma. Ellos estudiaron la formación de material particulado por fuentes de emisión tales como el humo de una parrillada, humo del cigarro, humo provocado por incienso, quema de madera, humo generado por vehículos y las partículas del suelo. Cada una de estas fuentes emite uno o dos tipos de material particulado el cual está normado como $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} tal como se mencionó previamente. Por tal motivo, caracterizaron el PM y sus propiedades fundamentales.

1.5. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Los COVs son GEI indirectos, los cuales incluyen el benceno, el tolueno, el etilbenceno y xileno comúnmente llamados BTEX [17]. Los COVs son todos aquellos compuestos derivados del petróleo, es decir, hidrocarburos que a temperatura ambiente se presentan en estado gaseoso o también que a la temperatura mencionada son muy volátiles [38,39].

Estos compuestos, en su mayoría presentan una cadena con un número de carbonos inferior a doce y contienen otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno [38]. Estos compuestos pueden generarse bajo condiciones naturales (COVs biogénicos) los cuales son producidos en los tejidos vegetales y se emiten mediante diversos procesos fisiológicos,

acumulándose en órganos como las hojas y tallos, desprendiéndose o almacenándose. La emisión de COVs biogénicos cumple roles importantes en la naturaleza, algunas son: estos compuestos atraen polinizadores y depredadores herbívoros, comunicación entre plantas y organismos, alteración en la floración de plantas vecinas y protegen las membranas vegetales [17,40].

Por otro lado, los COVs pueden emitirse por las actividades diarias que llevamos a cabo, tanto en actividades de casa-habitación como en actividades al aire libre. Estos compuestos son tan comunes en la vida diaria que están presentes en pinturas, solventes, conservadores de madera, aerosoles, limpiadores y desinfectantes, repelentes de insectos y aromatizantes, almacenamiento de combustibles y productos automotrices, pesticidas, oxidación incompleta de combustibles fósiles, mobiliarios, equipos de oficina como copiadoras, impresoras, adhesivos, marcadores permanentes, entre otros [24,41]. Las emisiones debido al uso de los COVs se han incrementado producto del crecimiento de la población, y la demanda de bienes y/o servicios. Sin embargo, algunos de estos no presentan gran amenaza para el medio ambiente, de modo que, los COVs no presentan algún estándar de clasificación, sino que dependen del parámetro físico-químico empleado.

1.5.1. Agrupación de los COVs

Como se ha mencionado, el término compuestos orgánicos volátiles (COVs) agrupa inmensidad de compuestos químicos, entre ellos se incluyen los hidrocarburos alifáticos, compuestos aromáticos, los hidrocarburos clorados, los aldehídos, las cetonas, los éteres, los ácidos y los alcoholes. Al tener gran variedad de compuestos químicos, una clasificación podría ser compleja, sin embargo, la comunidad científica ha propuesto dos grandes agrupaciones de estos compuestos químicos en base a su peligrosidad, utilización, composición, peligrosidad, es decir, todas sus propiedades físico-químicas.

1.5.2. Agrupación de los COVs según su peligrosidad

Según esta clasificación, los COVs pueden clasificarse en tres grupos [42,43]:

A. Extremadamente peligrosos

- a. Son todos aquellos compuestos que pueden causar enfermedades agudas tales como bronquitis aguda, asma, conjuntivitis, alergias y gripe, además, también están relacionados con enfermedades crónicas las que destacan distintos tipos de cáncer, afectaciones en el sistema nervioso central (SNC), diabetes, entre otras [44-46]. Algunos ejemplos son el benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, cloruro de vinilo.

B. Compuestos de clase A

- a. Son aquellos compuestos que pueden causar daños significativos al medio ambiente, entre los ejemplos más comunes se encuentra el acetaldehído, anilina, tricloroetileno, entre otros.

C. Compuestos de clase B

- a. Tienen un impacto menor al medio ambiente, por mencionar dos ejemplos son la acetona y el etanol.

1.5.3. Según su punto de ebullición

A continuación, se presenta la clasificación de los COVs en base su punto de ebullición [41].

A. Compuestos orgánicos muy volátiles (COMVs)

- a. Este tipo de compuestos son muy volátiles y difíciles de medir y pueden encontrarse en su mayoría en la atmósfera y no en superficies ni en materiales. Este tipo de compuestos tienen un punto de ebullición de 50-100°C.

B. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

- a. Son compuestos que su punto de ebullición es menor que 250°C a 1 atmósfera de presión.

C. Compuestos orgánicos semi-volátiles (COSVs)

- a. En este rango se encuentran los compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición más alto que el agua, pero en el rango de 240-400 °C y son vaporizados en aire a temperatura ambiente.

Tabla 1. Clasificación de COVs según su punto de ebullición

Tipos	Puntos de ebullición (°C)	Ejemplos
COMVs	≤0 a 100	Propano, cloruro de metilo
COVs	< 250	Etanol, metanol, Tolueno
COSVs	240 a 400	Fenol, pesticidas

Como se ha mencionado, los contaminantes atmosféricos pueden ser emitidos por las diversas fuentes tales como la producción de bienes o servicios, los vehículos tanto de motor de gasolina como diésel, las refinerías, es decir, los procesos antropogénicos y los naturales. Sin embargo, las actividades antropogénicas son las que más contribuyen a la contaminación atmosférica. Por ende, los países han buscado implementar políticas de salud pública en materia de calidad ambiental, es decir, implementar términos de estándares o niveles máximos permisibles de la concentración de los contaminantes atmosféricos. Algunos estudios [35,47-49], sugieren que las partículas PM_{2.5}, PM₁₀, COVs son los principales precursores del deterioro ambiental y la afectación a la salud pública.

En base a las premisas previamente mencionadas, los países han actuado con mayor preocupación para combatir la contaminación atmosférica.

1.6. Normatividad

El presente trabajo de tesis se limita a la normatividad de todas las fuentes móviles por ser de mayor interés para el presente proyecto de investigación. Por tal motivo, se presentan algunas normas aplicables para este tipo de fuentes móviles que ayudan a reducir los impactos ambientales y a la salud por las emisiones de quema de combustibles fósiles [50].

Tabla 2. Comparación de la normatividad en México contra otros países.

Contaminante	Unión Europea ⁵¹	Estados Unidos ⁵²	México ⁵³⁻⁵⁵
Partículas Finas (PM_{2.5})	-	35 µg/m ³	45 µg/m ³
	25 µg/m ³	12-15 µg/m ³	12 µg/m ³
Partículas Gruesas (PM₁₀)	50 µg/m ³	150 µg/m ³	75 µg/m ³
	40 µg/m ³		40 µg/m ³
Benceno	120 µg/m ³	-	168 µg/m ³
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	1 ng/m ³	-	-
Dióxido de Nitrógeno	200 µg/m ³	100 ppb	395 µg/m ³
	40 µg/m ³	53 ppb	-
Dióxido de Azufre	350 µg/m ³ (hr)	75 ppb	341 µg/m ³
	125 µg/m ³	0.5 ppb	79 µg/m ³

Dentro de la tabla se observa que las concentraciones de algunos países se encuentran más bajas que en México, además, la normativa en México es muy obsoleta en algunos aspectos. Por lo tanto, la aplicación de nuevas normativas y tecnologías alternativas están siendo investigadas para el futuro y de esta manera, desplazar a las tecnologías actuales por otras más eficientes y accesibles para la salud de la población.

A pesar de que existen normas reguladoras de los contaminantes criterio en los países, la emisión de éstos aún es un problema; ya que cuando éstos llegan a la atmósfera comienzan a actuar y a provocar cambios notables en la calidad del aire, tales como la generación del smog fotoquímico, la formación del ozono troposférico, entre otros problemas ambientales y efectos graves a la salud.

1.7. Emisiones de hollín

Se conoce como hollín a todas las partículas sólidas de tamaño muy pequeño (menor a 2.5 µm) que contiene alrededor de 60% de carbono impuro, además, un alto contenido de material inorgánico y una fracción orgánica; este compuesto se obtiene debido a la combustión incompleta o pirolisis de un

material orgánico tales como madera, carbón, combustibles fósiles, plásticos, entre otros [36].

La contaminación de aire por hollín se da principalmente por la combustión incompleta de los combustibles fósiles, especialmente, en motores de automóviles y motores diésel, dentro de estos últimos se encuentran enlazados la maquinaria pesada proveniente de minería, industria agrícola, carga y descarga y autotransportes, además, quema de basura, incendios forestales y otros procesos de combustión (calentamiento residencial a base de madera/cabrón mineral) [56,57].

La formación de hollín por combustión incompleta es problema crucial y crítico hoy en día, esto se debe a las propiedades dañinas al medio ambiente y a la salud que este posee. Se estima que tan solo en el año 2015 la *Climate and Clean Air Coalition* [58] los principales contribuyentes se muestran en la Figura 2, mencionó que al menos un promedio de 6.6 millones de toneladas fueron emitidas.

Emisión de hollín a nivel mundial en el año 2015

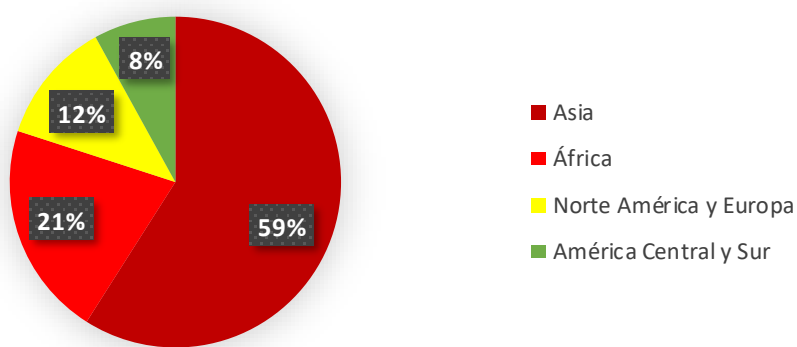


Figura 2. Emisión de hollín a nivel mundial [58].

La contaminación atmosférica por hollín en Asia se deriva principalmente de la quema de combustibles fósiles para la producción de energía. El continente asiático contribuye con 3.9 millones de toneladas de emisiones de hollín al medio ambiente, Zhao et al. [3] establece que la contaminación en China se debe principalmente al uso de carbón mineral como el vector energético del

país. Además, el incremento de quema de combustibles fósiles en invierno se eleva ocasionando la emisión de contaminantes atmosféricos.

Por otro lado, las altas emisiones de hollín en África, se dan principalmente por el uso de la madera vector de energía calorífica. Las cantidades emitidas por este país son de 1.4 millones de toneladas [58].

En Europa, las emisiones fueron de 0.8 millones de toneladas registradas en el año 2015, siendo el transporte el precursor de la contaminación atmosférica en el país. Sin embargo, también se reportaron las altas emisiones por medio de combustión de carbón mineral, madera y otras biomasas para la obtención de vectores energéticos.

Por otro lado, en México, El Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), pronosticó que las emisiones del año 2015 en México fueron de 683 millones de toneladas de equivalentes de CO₂ (CO_{2e}), y se estima que, un 70% de la energía producida en México fue obtenida por combustibles fósiles [59], la cual puede observarse en la Figura 3.

Producción de emisiones por sectores productivos

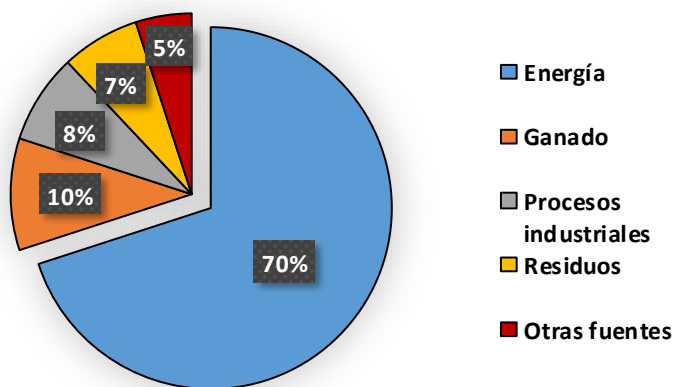


Figura 3. Emisiones producidas en México por sectores industriales [59].

Del 70% total de energía producida en México, se estima que alrededor de un 36% fue utilizada para medios de transporte, 34% para la industria energética, 13% para las industrias manufactureras y de la construcción, 7% por petroleras y gas natural, 2% para minería y un 8% para otros sectores [59].

Como se mencionó anteriormente, los sistemas de transporte han tenido un impacto importante en México debido a que contribuyen en mayor medida a la contaminación atmosférica. Como se observa en la tabla 1, los resultados mostrados por INECC para el año 2015 concuerdan con el incremento del 39% de los vehículos registrados a nivel nacional. Este incremento de vehículos en México ha sido bastante acelerado, en tan solo 17 años el parque vehicular registrado ha sido de casi tres veces, esto se debe al incremento poblacional, la demanda de transporte, la actividad industrial, entre otros factores.

Tabla 3. Cantidad de vehículos registrados en México [60]

Año	Total de vehículos
2000	1.56E+07
2001	1.73E+07
2002	1.88E+07
2003	1.98E+07
2004	2.09E+07
2005	2.21E+07
2006	2.49E+07
2007	2.67E+07
2008	2.93E+07
2009	3.09E+07
2010	3.16E+07
2011	3.33E+07
2012	3.49E+07
2013	3.67E+07
2014	3.80E+07
2015	4.00E+07
2016	4.25E+07
2017	4.55E+07

Para el año 2017, puede observarse en la Figura 4, el porcentaje de vehículos registrados por categoría. Debido a la alta concentración del parque vehicular, la demanda de combustibles tales como gasolina y/o diésel es elevada, lo que conlleva a la emisión incontrolada de contaminantes atmosféricos provenientes de la oxidación incompleta de los combustibles fósiles.

Categorías de los vehículos registrados

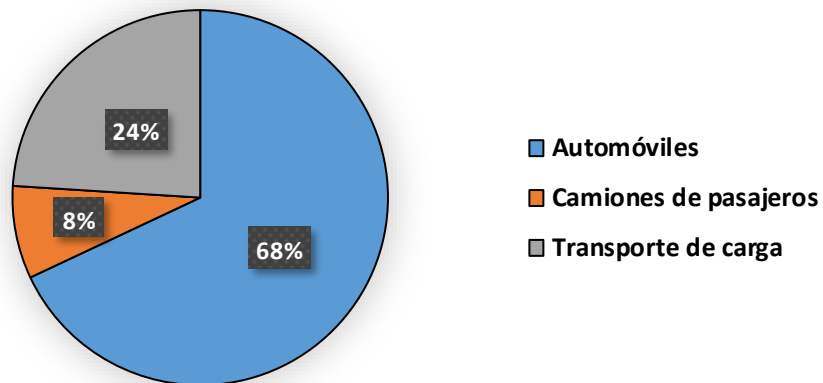


Figura 4. Vehículos registrados en México clasificados por categorías [10]

En base a las estadísticas mostradas previamente, el INECC [59] estima que, en comparación con años posteriores, las emisiones han aumentado desde 1990 hasta el 2015 un 54% con una tasa de crecimiento anual del 1.7%, lo que concuerda con los resultados del aumento del parque vehicular en México a través de los años.

Debido al incremento del parque vehicular, las emisiones de los contaminantes tales como material particulado y los gases de efecto invernadero han sido producidos de manera descontrolada, además, la generación de energía y los procesos industriales también son contribuyentes a la emisión de los contaminantes atmosféricos [60], lo que genera un gran impacto tanto al medio ambiente como a la salud.

1.7.1. Efectos en la salud causados por el hollín

Los daños a la salud por exposición a los contaminantes atmosféricos van desde síntomas agudos y a corto plazo como alergias, irritación en los ojos y ataques de asma hasta trastornos crónicos como daño pulmonar, problemas cardiovasculares y cáncer [61-64]. En el año 2015, un estudio realizado por CMM [65], señaló que los principales 15 factores de riesgo a la salud en México, es debido a la exposición de contaminantes atmosféricos. Además, las altas concentraciones de material particulado pueden provocar la muerte

prematura por diferentes enfermedades, entre ellas, cáncer pulmonar y paros respiratorios.

Por su parte, El Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático [66], realizó estudios en tres zonas metropolitanas distintas con el fin de cuantificar cuantas muertes prematuras puede evitarse por la aplicación de las normas ambientales en materia de calidad de aire en las zonas metropolitanas de Ciudad de México, Monterrey y Guadalajara. Identificaron que, si se llegasen a respetar los estándares propuestos por la NOM, podrían salvarse 1,317 personas y en caso de reducir los estándares como los establece la Organización Mundial de la Salud, al menos, 2,170 personas podrían salvarse anualmente de este problema ambiental en México.

A partir de estas estadísticas, el Instituto Mexicano para la Competitividad (IMCO) realizó un estudio [67] en el cual asocia la contaminación del aire con las principales causas de muerte en el país. Dentro de las diez principales causas de muerte en México se encuentran: la diabetes mellitus (12.5%), las enfermedades del corazón (12.1%), los tumores malignos (11.2%), las afecciones originadas en el periodo perinatal (7%), la neumonía e influenza (6.6%), las enfermedades cerebrovasculares (6.1%), las enfermedades del hígado (5.6%), la insuficiencia renal (4.5%), los accidentes (3.6%) y las enfermedades pulmonares obstructivas crónicas (2.8%). De éstas enfermedades, la contaminación está relacionada con las enfermedades del corazón, los tumores malignos, la neumonía e influenza, las enfermedades cerebrovasculares y las enfermedades pulmonares obstructivas crónicas. Éstas enfermedades limitan la competitividad de las ciudades, ya que en corto plazo las enfermedades generan gastos en salud, que recaen sobre las familias o el sector público, además, reducen la productividad de los trabajadores por el ausentismo laboral y bajo rendimiento de los mismos. Por otro lado, cuando se producen enfermedades en largo plazo se ahuyenta el talento y las inversiones disminuyen. Sin embargo, la información es insuficiente para la toma de decisiones ya que la mayoría de las ciudades no miden o no reportan la calidad del aire, la información suele ser muy técnica que la mayoría de las personas no logran entender o los mecanismos de comunicación disponible no reflejan los riesgos reales a los que se expone la

población. Por estas razones, IMCO demostró que anualmente las muertes prematuras rebasan las 5,065 por causas naturales, las 14,000 hospitalizaciones por causas respiratorias y enfermedades cardiovasculares y las 818,679 consultas por infecciones respiratorias agudas, asma y enfermedades isquémicas del corazón. De esta manera, la contaminación atmosférica anualmente representa \$4,123,716,987 pesos. La contaminación no solo afecta a la salud, sino también al medio ambiente.

No obstante, la situación actual de los países debido a la pandemia causada por SARS-CoV-2 (COVID-19) ha afectado al mundo, sin embargo, los países latinoamericanos han sufrido un mayor impacto en comparación con los más desarrollados. En México, la situación económica hace que la población requiera de la movilidad mediante transportes y, por ende, la emisión de contaminantes atmosféricos entre ellos los PM_{2.5}.

Un estudio reciente [69], ha demostrado que la contaminación atmosférica especialmente por PM_{2.5} podría estar relacionada con el incremento de la probabilidad de infección de la actual enfermedad COVID-19. Es decir, cuando las personas están expuestas por un tiempo prolongado a PM_{2.5}, el riesgo de infección también incrementa.

Por su parte, los países de la unión europea demuestran que las muertes prematuras por causa de la contaminación atmosférica han disminuido debido a la actual pandemia COVID-19 y salvando al menos 11,000 vidas, debido al paro total de las actividades económicas [70].

De tal manera podemos concluir que, la contaminación ambiental es un problema que puede solucionarse disminuyendo la cantidad de contaminantes atmosféricos e implementando mejoras en los procesos de combustión de fósiles.

1.7.2. Contribución del hollín a la contaminación atmosférica y al medio ambiente

Debido a la composición química del hollín (Fig.1), éste es uno de los principales precursores del calentamiento global, una vez emitido este comienza a absorber los rayos solares, calentando los alrededores al impedir

el paso de la luz y reteniendo la radiación infrarroja por tiempos prolongados. Este contaminante emitido tiene un poder de calentamiento más alto que el CO₂, siendo uno de los principales contaminantes atmosféricos en el planeta [58].

La importancia de la cuantificación de PM₁₀ y PM_{2.5} es debido a que en presencia de las reacciones fotoquímicas estos pueden transformar a las partículas en componentes más contaminantes [35,], sin embargo, las formaciones de estas partículas dependen de las condiciones climatológicas y geografía.

La partícula puede afectar el medio ambiente de distintas maneras, en temporadas de invierno, si el hollín es depositado en la nieve, este impedirá el paso de la luz impidiendo que esta sea reflejada hacia la fuera del espacio (atmósfera) y la temperatura sufrirá un incremento [65].

Como se ha mencionado, el clima es un factor importante en el impacto de hollín en el medio ambiente, por lo tanto, en primavera o verano, este es el precursor del cambio drástico de temperatura, ya que adsorben la energía y gases tóxicos en las partículas de hollín y la mantienen en el nivel troposférico, incrementando las temperaturas y promoviendo el cambio climático, además este material particulado puede ingresar al cuerpo humano provocando distintas enfermedades agudas y crónicas [65].

Por lo tanto, disminuir la cantidad de hollín emitida a la atmosfera es de vital importancia para mantener un estado alto de calidad de aire en la atmósfera, lo que disminuirá la contaminación y por ende las enfermedades que estos contaminantes puede ocasionar en los organismos.

1.8. Tolueno

1.8.1. Propiedades del tolueno

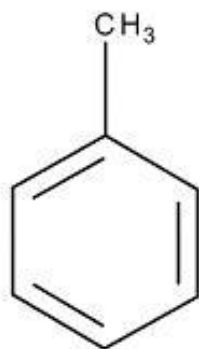


Figura 5. Molécula del tolueno
(No. CAS. 108-88-3).

El tolueno, también conocido como metilbenceno es un compuesto orgánico líquido e incoloro con un olor aromático desagradable. Tiene un peso molecular de 92.13, su fórmula molecular es C₇H₈ y es insoluble en agua, pero miscible en disolventes orgánicos.

Contiene un punto de fusión de -92°C y un punto de ebullición de 111°C y puede

detectarse mediante el olor a 5 ppm (18mg/m³) [70].

1.8.2. Tolueno: su impacto a la salud y al medio ambiente

El tolueno al ser inhalado afecta al sistema respiratorio además de almacenarse en el tejido graso debido a su liposolubilidad afectando así principalmente al tejido adiposo y produciendo efectos psicológicos y cardiovasculares, además afecta al sistema nervioso central [71].

Este compuesto puede absorberse rápidamente por los pulmones y en el tubo digestivo. Tiende a acumularse en el cerebro y funciona como un depresivo del sistema nervioso central (SNC) tanto para animales como seres humanos [70]. En exposiciones agudas, puede provocar narcosis en SNC, es decir, puede causar inconsciencia a las concentraciones de 100 a 200 ppm [70].

El tolueno puede ser absorbido por cualquier parte del cuerpo, el daño que este puede provocar está dado por factores cruciales tales como el peso, edad, estatura, estado de salud, entre otros. Sin embargo, la inhalación es más dañina que otra vía de absorción, esto se debe a que este es absorbido más rápido por los pulmones, esparciéndolo rápidamente por el cuerpo y así llegando directamente al cerebro produciendo cambios similares a las drogas conocidas provocando efectos graves y daños cerebrales [72].

El tolueno en la atmósfera reacciona rápidamente con los radicales hidroxilos formando productos de oxidación tales como cresol y benzaldehído que a su

vez sufren un rompimiento del anillo aromático lo que genera hidrocarburos simples y estos a su vez pueden ser transformados a hollín o material particulado [73,74]. Este proceso toma desde 13 a 104 horas depende de las condiciones climáticas.

1.8.3. Usos y fuentes del tolueno

El tolueno es empleado principalmente como solvente en pinturas, gasolina, producción de benceno, fragancias, adhesivos y agentes de limpieza [70,75].

Los datos más recientes que se tienen sobre la producción de tolueno a nivel mundial según INCHEM [76], los valores en toneladas: África con 43, Canadá con 941, Europa con 1253, Israel con 63, Japón con más de 2193, Oceanía con 43, Sudamérica con 382, Tailandia con 16, Rusia con más de 1179 y por último con una mayor producción de tolueno a nivel mundial Estados Unidos de América con 6234 toneladas de tolueno anualmente. Las cantidades mostradas son estimadas por la compañía INCHEM.

Los estudios realizados por Allied Marketing Research [77], demuestran el comportamiento de la adquisición de tolueno hoy en día, ya que el tolueno es la principal materia prima para procesos industriales con gran demanda como la industria de pintura, petroquímica, solventes, medicina, colorantes y textiles, productos de cosméticos y para otros procesos industriales (pesticidas, herbicidas, etc.).

En Europa, se estima que para el 2023 la demanda de tolueno a nivel mundial se incrementa esto debido al crecimiento poblacional y al incremento del uso de combustibles fósiles para el uso de transporte [77]. Resultado de la refinación de petróleo para la producción de gasolina.

En México, según la Asociación Nacional de la Industria Química [78] realizó estudios de la cantidad de tolueno producido en el país. Demostraron que en el 2012 al menos 25,163 toneladas de tolueno. Se estima que para el año 2020 al menos se incrementará en un 30% del total de tolueno producido en el país. Además, la producción de polímeros o de otros compuestos orgánicos fueron producidos en grandes cantidades, por ejemplo, la producción de etileno fue de 247,331 toneladas, cloruro de polivinilo con un total de 525,258

toneladas; estireno y poliestireno con 29,212 y 463,128 toneladas respectivamente, por último, polipropileno con un total de casi 445,000 toneladas.

1.9. Alternativas para la eliminación de tolueno y hollín presentes en el aire

Debido a las premisas que se han presentado a lo largo de las últimas décadas por la contaminación ambiental, se han implementado algunas técnicas convencionales y obsoletas para la disminución de emisiones a la atmósfera por las diferentes fuentes que emiten desechos atmosféricos.

Para el abatimiento de COV's se han implementado muchas tecnologías, las cuales pueden dividirse en dos categorías la convencional y las avanzadas. Dentro de estas tecnologías se encuentran sistemas de tratamiento como adsorción y absorción, degradación biológica, oxidación térmica y condensación [79]. Este tipo de tecnologías que requieren algunas características especiales para poder obtener altas eficiencias de remoción, en el caso de la biológica la selectividad del consorcio microbiano es de vital importancia, debido a que puede presentar una selectividad a los diferentes compuestos orgánicos, por otro lado, en la oxidación térmica se requiere una elevada cantidad de energía para poder mineralizar las moléculas en CO₂ y agua, sin embargo, han demostrado tener buenos resultados ante distintos contaminantes volátiles.

De la misma manera, la oxidación completa de hollín se ha buscado el aumento de la eficiencia por distintos métodos. Uno de los más utilizados hoy en día es el filtro de partículas diésel [80]. Sin embargo, estos filtros disminuyen la temperatura de ignición del hollín, a pesar de ello, estos pueden obstruirse lo que genera una explosión liberando mayor cantidad de material particulado.

1.9.1. Adsorción

El proceso de adsorción consiste en la captación de especies químicas en la superficie porosa de algún material adsorbente comúnmente carbón activado. Es decir, el proceso de eliminación de contaminantes (sólidos, líquidos, gases,

materia orgánica, átomos e iones disueltos) por adherencia de las partículas en la superficie de un material llamado adsorbente [81]. El nivel de actividad de adsorción se basa en la temperatura, la presión, el agua y la polaridad de la sustancia.

Ventajas:

- Son procesos económicos debido a que el principal adsorbente utilizado es el carbón activado.
- Puede ser diseñado para aplicaciones específicas.
- Alta estabilidad térmica.
- Altas eficiencias de remoción y mayor facilidad de regeneración de material.

Desventajas:

- Cuando más sea la concentración del contaminante más cantidad de carbón activado se necesita.
- Generan residuos que no son fáciles de disponer, por ende, requieren costos extra por disponerlos ante entidades acreditadas de manejo de residuos peligrosos.
- El mantenimiento es frecuente.
- Pueden adsorber componentes no deseados.

1.9.2. Biorremediación

Es el uso de microorganismos (bacterias y hongos) para la aceleración de los procesos de degradación de contaminantes para convertirlas en sustancias menos contaminantes o no tóxicas para el mejoramiento de calidad de los recursos como agua, suelo o aire [82,83]. El funcionamiento principal es, otorgar a los microorganismos las condiciones necesarias para sobrevivir, la fuente de alimento será el contaminante como principal fuente de carbono con el objetivo de proveer fuente de alimentación y puede realizar las funciones metabólicas y disminuir la concentración del material contaminante.

Las aplicaciones de estas tecnologías pueden ser en sólidos (contaminantes en el suelo, sedimentos o bien directamente en lodos; en fases líquidas, pueden ser en tratamiento de aguas residuales, superficiales y subterráneas; en contaminantes gaseosos pueden aplicarse en emisiones industriales y también en productos derivados de tratamiento de aguas o suelos [82,83].

Ventajas

- Amplia aplicabilidad a distintos compuestos orgánicos,
- No requiere mecanismos para destacar.
- Los productos finales de la degradación de los componentes es dióxido de carbono y agua.
- Puede ser económica.

Desventajas:

- Es muy selectiva, esto se debe a que los microorganismos pueden aceptar distintas fuentes de carbono y tienen afinidad o cierta selección ante los compuestos contaminantes.
- Necesitan estar condicionados para poder reproducirse, es decir, necesitan factores específicos como la temperatura, el pH, humedad, entre otros.
- Pueden convertir los metabolitos en compuestos más tóxicos.
- El tiempo de biodegradabilidad puede ser muy tardado y esto depende de la composición del contaminante.
- Se deben seleccionar los mejores microorganismos, ya que pueden ser autóctonos o alóctonos, estos últimos necesitan ser adaptados a las mejores condiciones posibles para poder realizar las funciones metabólicas.

1.9.3. Filtros

La filtración es el proceso de separación de partículas insolubles contenidas en fluidos que pueden ser líquidos o gases, mediante el paso de fluido por una membrana o filtro con orificios de distintos tamaños y a una presión establecida. La separación se logra forzando a un fluido pasar por una

membrana o filtro mediante la aplicación de una presión, pudiendo así atrapar a las partículas insolubles en los fluidos [84].

La filtración puede dividirse en varios tipos, pero todos relacionados al tamaño de poro que contienen los filtros, por ejemplo, la filtración (filtración de macromoléculas), posteriormente están los procesos de filtración por membrana tales como; microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.

Ventajas:

- No requieren mucha infraestructura.
- Pueden mezclarse con otras operaciones unitarias como carbón activado, arena y alúmina para mejorar la eficiencia y rendimiento del proceso.
- La presión ayuda a agilizar el proceso de separación

Desventajas:

- El costo de instalación y mantenimiento es elevado, ya que este se deriva del tipo de filtro que se necesita.
- Si la filtración se vuelve de mala calidad es necesario cambiar los filtros debido a que existe una obstrucción por parte de material secundario.
- Es necesario que haya una presión para facilitar el filtrado.

1.9.4. Catálisis oxidativa

Frente a la actual crisis ambiental y las fuertes reglamentaciones ambientales, la catálisis oxidativa se presenta como una alternativa para diseñar los catalizadores más efectivos y resistentes durante su uso y transformar las emisiones de los contaminantes en moléculas menos dañinas.

La actividad catalítica se define como el incremento en la velocidad a la que ocurre una reacción producida por un catalizador en una reacción química. La actividad catalítica puede mejorarse mediante el área superficial, los sitios

activos presentes en la superficie de los catalizadores, la masa de los catalizadores agregado en los reactores, el tipo de moléculas que queremos oxidar, entre otras; estas variables son importantes al momento de escoger un catalizador [85].

La oxidación catalítica es la mineralización/degradación de las moléculas mediante una oxidación en la cual la temperatura y la presencia de un catalizador acelera la reacción mediante una menor cantidad de energía y ayuda generar menos contaminantes no deseados en la atmósfera como (CO_2 , CO , NO_x y SO_x y hollín).

En la actualidad, los catalizadores a base de platino (Pt) o paladio (Pd) se han venido implementando como alternativa para la reducción de contaminantes atmosféricos en vehículos diésel y con inyección directa de gasolina los cuáles, han demostrado ser eficientes, sin embargo, el costo del proceso de producción de este tipo de catalizadores es relativamente elevado [86].

Otro estudio elaborado por Xinhao et al [87], demostraron que los metales preciosos y nobles limitan el uso a nivel mundial debido a sus altos costos y a su baja estabilidad en soluciones alcalinas, además, que tienen un grave problema por envenenamiento por azufre que está presente en este tipo de combustibles. El envenenamiento de los catalizadores, se refiere a material no deseado en la superficie de actividad catalítica, es decir, cuando un reactivo, material o intermediarios de la reacción se depositan en la superficie, reduciendo la actividad catalítica o simplemente el fallo del mismo, provocando la formación de material no deseable y depende principalmente de la fuerza de adsorción relativa en contra de las especies que compiten por los sitios catalíticos [88]. A pesar de estos problemas, la catálisis oxidativa es una tecnología prometedora para el futuro. Debido a que ha demostrado tener una gran eficiencia de oxidación y los costos en base a otros metales diferentes a los nobles es relativamente bajo. Sin embargo, aún se siguen investigando diferentes formas de optimización para su aplicación en la ingeniería que contribuyan en alta actividad, selectividad y estabilidad, a diferentes condiciones de reacción. Dentro de las principales ventajas que caracterizan a la catálisis, comparadas con las tecnologías convencionales,

se encuentran en su costo, tiempos de oxidación/degradación de reacción y eficiencia.

A partir de lo anterior es necesario estudiar nuevas rutas de síntesis que permitan manipular de manera estructural los materiales con estructura tipo perovskitas con la finalidad de favorecer a través de las características electrónicas de los cationes, mecanismos óxido-redox que aumenten su estabilidad a las condiciones de reacción, además, que coadyuven a la movilidad de oxígeno.

II. Antecedentes y objetivos

2.1. Catálisis oxidativa en la actualidad

2.1.1. Metales nobles

Los catalizadores basados en metales nobles como oro (Au), paladio (Pd), platino (Pt), entre otros, han sido reconocidos para los procesos para oxidación de hollín y compuestos orgánicos volátiles (COVs) por excelencia, esto se debe a que presentan una gran oxidación a bajas temperaturas y, por ende, la actividad catalítica es más rápida y efectiva lo que permite incrementar la eficiencia de los catalizadores para el caso del hollín [50]. Así como también tienen la capacidad de degradar por completo la molécula de tolueno gracias al alto grado oxidativo que presentan estos metales en los catalizadores [108,109].

Debido a lo anterior, los catalizadores han sido ampliamente estudiados y utilizados en niveles industriales debido sus propiedades óxido-reducción (redox) y la facilidad con que estos pueden ser regenerados [79]. A pesar de su gran capacidad redox, los catalizadores con metales nobles pueden desactivarse fácilmente debido al envenenamiento, ensuciamiento, degradación térmica, sinterización, entre otros [110]. Siendo el envenenamiento, la principal causa de desactivación más común que sufren este tipo de catalizadores. Este fenómeno ocurre por la quimisorción de reactantes, productos o impurezas sobre los sitios activos disponibles en el catalizador. De esta manera, el envenenamiento induce cambios en la estructura tanto electrónica como geométrica en la superficie de éstos [110,112]. En base a la premisa anteriormente mencionada, los catalizadores han sido estudiados para proponer nuevos diseños de catalizadores desde el punto de vista estructural, superficial y/o metálica para su aplicación a bajas presiones de oxígenos (P_{O_2}) y/o en presencia de diferentes compuestos causantes de su desactivación [112,113]. La desactivación de un catalizador es la pérdida de toda actividad catalítica que presenta el material, ya sea de manera lenta o rápida. Por otro lado, el ensuciamiento es el método rápido de las pérdidas catalíticas del material y es causado por la deposición o bloqueo en la superficie activa de los catalizadores [112].

Una alternativa reciente dentro de la catálisis oxidativa es el dopaje y/o la impregnación de los óxidos mixtos de transición con los mismos metales nobles por rutas de síntesis físicas o químicas para lograr una mayor interacción atómica. De igual forma, ayudan a reducir la probabilidad de envenenamiento, además, estas mejoras contribuyen con un incremento en la movilidad del oxígeno, debido a la interacción del sitio activo con el oxígeno y su facilidad para adsorberlo [114], es decir, los metales nobles pueden promover la transferencia de los electrones desde los óxidos metálicos a los sitios activos (comúnmente los metales), por ende, la adsorción, la disociación y la desorción de las especies de oxígeno puede ser facilitada [115].

Otro aspecto importante es la generación de defectos estructurales, ya que el dopaje puede favorecer la generación de las vacancias de oxígeno, de manera que, puede adsorberse oxígeno del aire en la estructura y difundirse a través del óxido metálico para formar O^- y transferirse a la superficie del catalizador lo que ocasiona la reacción con los contaminantes para así formar los compuestos finales de la oxidación [116].

Actualmente, la literatura presenta métodos de síntesis muy estudiados tales como el método de co-precipitación, sol-gel, sin embargo, estos son altamente costosos debido a las grandes cantidades de energía y son potencialmente dañinos para el medio ambiente debido a los productos finales que emiten después de la síntesis [117]. Por otro lado, la síntesis hidrotermal ha sido estudiada en los últimos años debido a su bajo costo energético ya que se pueden sintetizar óxidos simples o mixtos a bajas temperaturas en comparación con los métodos de sol-gel [117], no es dañino para el medio ambiente ya que la síntesis ocurre en un sistema cerrado y los residuos pueden ser recuperados y reutilizados después del enfriamiento.

Además, es importante mencionar que, por el método de síntesis hidrotermal se pueden obtener los óxidos con morfologías controladas y relativamente a bajas temperaturas. Cabe mencionar también que los factores como temperatura, pH y las sales precursoras son esenciales para cambiar la microestructura, la morfología y la formación de las fases [116,117].

En base lo anterior, Da et al. [116] y Chen et al. [118] estudiaron el catalizador $LaMn_{1-x}Pt_xO_3$ y $La_{1-x}Ag_xCoO_3$ respectivamente sintetizados por el método de sol-gel con la diferencia que en la síntesis del catalizador $LaMn_{1-x}Pt_xO_3$ se aplicó un ultrasonido. Ellos demostraron que el dopaje tanto en el sitio "A" como en el "B" de la perovskita mejora la actividad catalítica del hollín esto debido a la sustitución del manganeso y del lantano respectivamente, lo que beneficia el incremento de las vacancias de oxígeno de los catalizadores. La introducción del platino y la plata en la estructura de la perovskita producen las vacancias de oxígeno para compensar las cargas y la adsorción del oxígeno para rellenar dichas vacancias. De esta manera, la perovskita proporciona oxígeno *lattice* y al mismo tiempo favorece el oxígeno adsorbido, los cuales están directamente relacionados con los procesos de reducción a bajas temperaturas. Además, los resultados demostraron que la aplicación del ultrasonido coadyuva a la solubilidad del platino en la estructura de la perovskita e influye en el incremento de la dispersión del platino en la superficie de la perovskita. Por otro lado, ambos catalizadores demostraron que la morfología no es homogénea para los catalizadores sintetizados en éstos trabajos. Por tal motivo, podemos concluir que el método de sol-gel no produce una morfología controlada pero el método de síntesis sol-gel asistido con ultrasonido podría beneficiar tanto la solubilidad y la dispersión del dopante en la estructura de la perovskita.

Del mismo modo, Zhu et al. [119] estudiaron la síntesis de $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$ por el método hidrotermal. Ellos demostraron que la morfología por el método de síntesis no cambia a pesar del dopante y se obtuvieron fases puras de la perovskita sin observarse impurezas, además, demostraron obtener un tamaño de partícula similar para ambos tipos de catalizadores. En comparación con el método de síntesis presentado previamente, la síntesis hidrotermal ha demostrado obtener un mejor control del proceso de reacción lo que influye en la morfología de los catalizadores y al mismo tiempo, obtener una mejor pureza en las fases de los mismos.

Un estudio similar fue propuesto por Ifrah et al. [120], en el cual estudiaron los catalizadores $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.20$) sintetizados por el método hidrotermal asistido por microondas. El estudio demostró que la síntesis hidrotermal asistida por microondas generó una mayor incorporación de la plata en la estructura de la perovskita. Del mismo modo, demostró que cuando la síntesis es por el método hidrotermal convencional, las partículas no presentan aglomerados en comparación al método asistido con microondas que muestra aglomerados uniformes. Además, la reducibilidad a bajas temperaturas se observó favorecida por el método de síntesis asistido y al mismo tiempo, se favorecen las especies de oxígeno *lattice* y aumenta la resistencia a la desactivación por compuestos sulfurados.

Por otro lado, la impregnación de metales nobles dispersa en la superficie de los catalizadores puede funcionar como una trampa de electrones lo que promueve el intercambio de cargas entre las fases, además, funcionan como el sitio activo en la catálisis oxidativa. De la misma manera, se ha demostrado que la impregnación proporciona mayor estabilidad térmica [121].

Tal como Zeng et al. [114] y Liu et al. [122] quienes estudiaron los catalizadores Pt/TiO_2 y Ag/CeO_2 sintetizados por el método de impregnación respectivamente, a pesar de ello, el método del soporte catalítico fue sintetizado por diferentes métodos. Por un lado, el TiO_2 fue obtenido comercialmente y, por el contrario, el CeO_2 fue sintetizado por el método hidrotermal. El soporte obtenido por el método hidrotermal demostró obtener una mayor área superficial ($79 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) en comparación con el obtenido comercialmente ($55.1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Esto demuestra que la síntesis hidrotermal favorece el incremento del área superficial. Además, ellos demostraron que la función principal del Pt y Ag es recolectar el oxígeno rápidamente y al mismo tiempo disociarlo, esto contribuye a la adsorción y movilidad de oxígeno. Sin embargo, la principal desventaja es que cuanto mayor cantidad de impregnante, más pequeño será el valor del área superficial.

De esta manera podremos elucidar que, el dopaje y la impregnación de metales nobles contribuyen al mejoramiento de la actividad catalítica debido a la facilidad en promover la movilidad del oxígeno, al mismo tiempo, estos metales funcionan como los sitios activos en los catalizadores, lo que promueve las propiedades redox que presentan y la fácil transferencia de

electrones. A pesar de ello, el mecanismo para el dopaje y la impregnación son diferentes. Por un lado, el dopaje promueve las propiedades redox por la sustitución de elementos en los óxidos, lo que genera defectos y contribuye al incremento del área superficial, las vacancias de oxígeno y la fácil reducibilidad a bajas temperaturas. A diferencia de los catalizadores impregnados donde el metal impregnante funciona como un recolector de oxígeno que se encarga de la disociación del mismo para convertirlo en un oxígeno activo, sin embargo, esta propiedad está en función de las especies y la dispersión de dichos metales. Los catalizadores tanto dopados como impregnados tienden a disminuir la actividad catalítica a bajas presiones parciales de oxígeno (P_{O_2}), sin embargo, los catalizadores tienden a actuar de manera distinta por lo que es importante estudiar la reacción a condiciones desfavorables de oxígeno.

En base a las premisas mencionadas anteriormente se han utilizado distintos tipos de óxidos para la reducción de partículas de hollín y tolueno los cuales se mencionarán en la siguiente sección.

2.1.2. Oxidación catalítica de hollín y tolueno

Hoy en día, una alternativa en las fuentes móviles como los automóviles, camiones, tractores, entre otras máquinas a base de diésel como combustible están equipados con dispositivos que permiten disminuir las diversas emisiones a la atmósfera producto de la combustión incompleta de este combustible; estos dispositivos consisten de filtros (monolitos) para retención y oxidación de partículas que, de otra manera, pueden ser suspendidas causando problemas de salud antes mencionados en el capítulo anterior [123-125].

Los DPF son considerados como técnicas de post-combustión, ya que están elaborados para disminuir la emisión de los contaminantes atmosféricos, tales como el hollín, NO_x y los compuestos orgánicos volátiles producidos por la combustión de combustibles fósiles mediante trampas colocadas en el filtro, las partículas una vez quimisorbidas se oxidarán, este proceso apoyado por las altas temperaturas de los gases de combustión y al mismo tiempo con una gran cantidad de catalizadores dentro de los filtros [123,126]. Estos dispositivos han sido estudiados y aplicados hoy en día como los únicos para controlar las emisiones de hollín y COVs, sin embargo, se han aplicado catalizadores con metales nobles tales como la plata, el platino, el paladio y algunos otros metales nobles.

Tal es el caso de Sudarsan et al. [127] y Nanba et al. [128] quienes estudiaron ZrO_2 dopados e impregnados con Ag sintetizados por el método hidrotermal y mojado incipiente respectivamente. Por un lado, el método de síntesis hidrotermal incrementó la solubilidad de la plata en la estructura del ZrO_2 lo que generó la segregación del Ag_2O en un 0.9% en peso en la superficie del

catalizador, esto indica la incorporación de la plata en la estructura del ZrO_2 . Para el caso de los catalizadores impregnados se demostró que el contenido de plata en la superficie de los catalizadores es proporcional a la adición de la plata. Ambos estudios determinaron la actividad catalítica para la oxidación de hollín utilizando una molécula modelo de hollín. Ellos determinaron que los óxidos de plata favorecen la oxidación catalítica mediante la transferencia de electrones, específicamente, el dopaje contribuyó a la aportación de oxígeno y, por otro lado, la impregnación favorece la adsorción de oxígeno, siendo los catalizadores dopados los más activos. Por otro lado, comparando los dos tipos de síntesis, el método hidrotermal contribuye a la solubilidad de la plata en la estructura del ZrO_2 , en el aumento del área superficial y en la reducibilidad a bajas temperaturas.

Además de la plata, en trabajos previos [129,130], han utilizado el platino como un sitio activo en un catalizador, éste juega un papel clave en la oxidación catalítica de los procesos de oxidación, ya que funge como un favorecedor de *spillover* de las especies de oxígeno activas para lograr una oxidación [131], de la misma manera, se ha demostrado que éste metal puede estar acoplado con otros óxidos metálicos de transición y mejorar las propiedades catalíticas tales como los procesos redox, el mecanismo de reacción, la formación de vacancias de oxígeno, además, una alta resistencia al envenenamiento por compuestos indeseados como el azufre [131].

A pesar de ser los más aplicados y ser catalizadores por excelencia, los catalizadores en base a metales nobles presentan algunas desventajas tales como los altos costos de producción y fácil desactivación. Estas premisas han hecho que el estudio de nuevos diseños y tipos de catalizadores sean investigados. En este sentido, se han propuesto algunos catalizadores sintetizados en base a metales de transición y de tierras raras.

Tal es el caso de Rangaswamy et al. [50] y Mukherjee et al. [132] quienes estudiaron los óxidos mixtos de Ce-La y Ce-Mn respectivamente y su aplicación para la oxidación de hollín. Utilizaron el método de co-precipitación para la síntesis de éstos. Ambos estudios demostraron que las especies de Ce^{3+} y Mn^{4+} favorecen la actividad catalítica, además, que el Mn^{4+} favorece la movilidad de oxígeno y al mismo tiempo esta especie provoca la reducibilidad a bajas temperaturas. Del mismo modo, demostraron que las vacancias de oxígeno juegan un papel importante en la oxidación del hollín.

Por otro lado, He et al. [133] estudiaron el área superficial y las vacancias de oxígeno en los óxidos mixtos de Mn-Ce. Con este estudio demostraron que la incorporación de Ce en conjunto con el Mn favoreció el balance de cargas debido a las propiedades redox y que el Mn optimizó las vacancias de oxígeno.

A continuación, se presenta un esquema en el cual se observa la reacción de oxidación de hollín mediante los catalizadores MnOx-CeO₂ [134]. La Figura 6, representa la reacción mediante los siguientes pasos:

1. La incorporación del Mn en la red del CeO₂ ocasiona la sustitución del Ce por el Mn lo que causa una reubicación de los aniones de oxígeno desde la posición *lattice* a una posición intersticial dejando una vacancia de oxígeno. Este proceso ocasiona un oxígeno intersticial. Posteriormente, el Mnⁿ⁺ es fácilmente reducido a Mn⁽ⁿ⁻¹⁾ por la ganancia de electrones por el oxígeno intersticial. Esto sucede debido al oxígeno altamente inestable lo que genera la movilidad de oxígeno, resultando en su escape de la red hacia la superficie convirtiéndose en un oxígeno activo.
2. Posteriormente, el Ce⁴⁺ captura un electrón del Mn⁽ⁿ⁻¹⁾ generando la formación del Ce³⁺ y Mnⁿ⁺.
3. Finalmente, el oxígeno en fase gas actúa como un suplemento de oxígeno cuando el oxígeno es consumido y al mismo tiempo, garantiza los procesos redox del Ce-Mn.

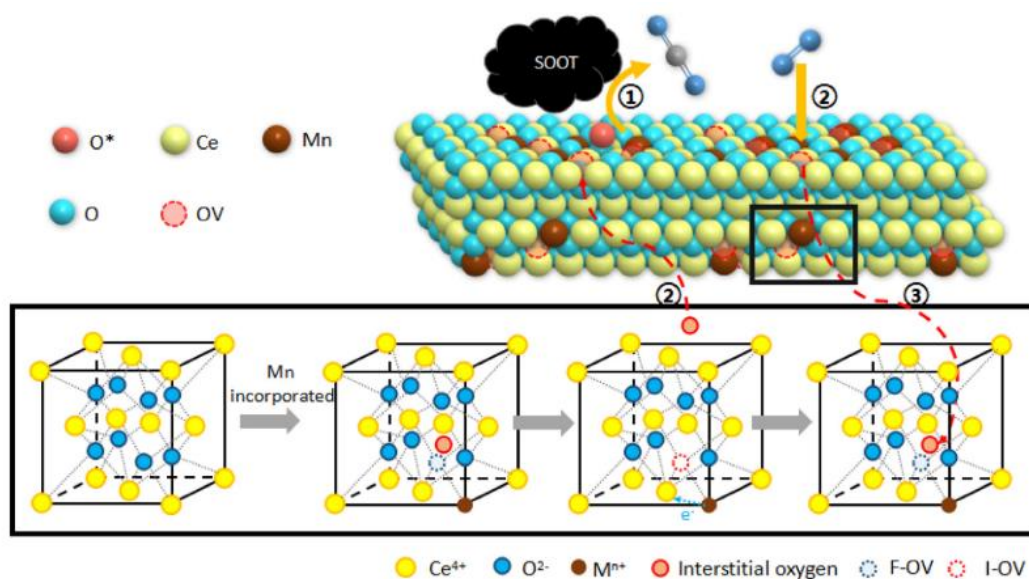


Figura 6. Mecanismo de reacción del hollín bajo catalizadores de Ce-Mn.

Por otro lado, con el fin de reducir las emisiones de los COVs tales como tolueno, algunos autores han implementado distintos tipos de catalizadores más económicos y competentes para desplazar a los catalizadores convencionales y costosos.

Para este caso, Wang et al. [135] y Zhu et al. [136] estudiaron los catalizadores de MnOx y MnO₂ y su aplicación para la oxidación del tolueno. Ellos demostraron que el tipo de síntesis puede favorecer la morfología, además, contribuye a la generación de las vacancias de oxígeno y a las especies químicas superficiales de los catalizadores. Por otro lado, demostraron que la

presencia tanto del Mn^{3+} como el Mn^{4+} favorece la oxidación del tolueno por medio de la movilidad de oxígeno y la reducibilidad a bajas temperaturas.

De la misma manera, Qin et al. [137] y Wang et al. [138] estudiaron los catalizadores impregnados los cuales demostraron altas conversiones de tolueno hacia CO_2 esto debido a diversos factores entre ellos destacan el área superficial del soporte catalítico (Al_2O_3) para ambos estudios, la fácil reducibilidad a bajas temperaturas debido a la presencia del Mn^{4+} y Mn^{3+} , además, la movilidad de oxígeno promovida por éstas especies.

La implementación de nuevos catalizadores para la oxidación catalítica de tolueno se ha investigado en los últimos años. Los óxidos mixtos de Ce-Mn, poseen propiedades redox interesantes que permiten oxidar estos compuestos, al mismo tiempo, mayor área superficial, alta reducibilidad a bajas temperaturas. Estas afirmaciones se atribuyen a la literatura revisada previamente [139,140], en donde se discute la capacidad de generación de vacancias contribuyendo a la movilidad de oxígeno que presentan en sinergia ambos metales. Esto como consecuencia incrementa la capacidad oxidativa de los materiales, ya que proveen el oxígeno en la superficie activa del catalizador. Este incremento en la actividad catalítica se ve reflejado en la disminución de la temperatura de activación de los catalizadores alcanzando temperaturas de reacción que les permiten puedan ser aplicadas en condiciones reales de emisión. Considerando lo anterior, es posible identificar que la incorporación de CeO_x en un catalizador con estructura perovskita a base de Mn puede incrementar la movilidad del oxígeno estructural favoreciendo la actividad catalítica incluso en condiciones desfavorables de reacción.

Por último, en la Figura 7, se muestra un proceso de oxidación catalítica del tolueno. Este proceso se ha propuesto para los catalizadores de óxidos mixtos de $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}/\text{TiO}_2$ [141].

En estos catalizadores, el tolueno es primeramente adsorbido en la superficie, posteriormente, en contacto con el oxígeno activo, se oxida el grupo metil y se forman las especies de bencilos. Una vez oxidados estos compuestos, en contacto con el oxígeno activo se produce el alcohol bencílico, el cual puede ser oxidado hasta ácido benzoico, benzaldehído y especies anhídras las cuales son mineralizadas hasta CO_2 y agua [141].

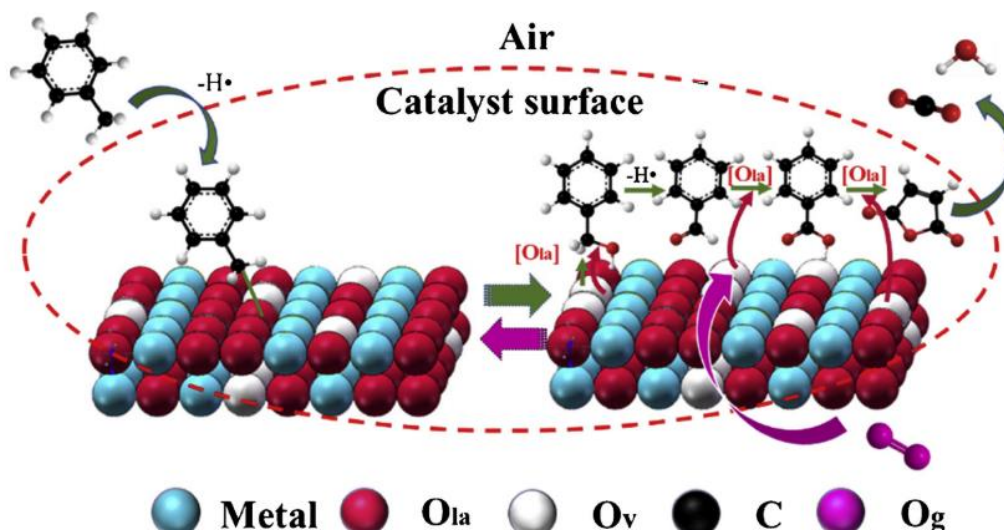


Figura 7. Mecanismo de reacción de tolueno sobre óxidos mixtos.

2.2. Óxidos Mixtos con estructura tipo perovskita ABO_3 y abatimiento de hollín

Las perovskitas son compuestos basados en conjunto con distintos metales de transición, generalmente tiene una fórmula de ABO_3 , donde “A y B” son iones metálicos presentes en la tierra [116,142]. Dentro de este tipo de compuestos, las manganitas han llamado la atención de los investigadores en los últimos años ya que sus propiedades dopadas con otros elementos pueden favorecer mucho sus propiedades catalíticas como tales como la capacidad óxido-reducción [142,143], y, sobre todo, son amigables con el medio ambiente, además de que su costo de producción es relativamente bajo en comparación con otro tipo de materiales que presentan similar o poca eficiencia.

Los estudios han demostrado que estos materiales pueden ser sintetizados por distintos métodos y en base a cada uno de ellos se obtendrán distintas propiedades características [143], se han implementado estudios para evaluar el comportamiento de perovskitas para abatimiento de hollín y de tolueno, estas han demostrado obtener excelentes resultados catalíticos y mejor resistencia ante la desactivación de los catalizadores

2.2.1. Efecto del dopaje en la oxidación catalítica

En perovskitas con fórmula ABO_3 , las propiedades electrónicas están en función de los metales ubicados en los sitios “A” y “B”. En una estructura típicamente presentada, el sitio “A” y “B” representa los metales de coordinación 12 y 6 respectivamente [116,144]. La sustitución parcial de los metales ha sido reportada y se ha establecido que proporciona características

estructurales que generan mejoras en las actividades catalíticas de los óxidos tipo perovskitas [145,146].

Algunos estudios han revelado que el sitio “A” en un material tipo perovskita es indispensable ya que mantiene una estabilidad en la red mientras que los iones del sitio “B”, son primordiales debido a que determinan la actividad catalítica de los catalizadores [147].

Trabajos previos han realizado diversas aportaciones sobre la combustión de hollín a partir de catalizadores intercambiando los metales de transición y nobles en los sitios “A” y “B” de óxidos tipo perovskitas. En los cuales demostraron que no solo la actividad catalítica es afectada por este intercambio sino también la actividad catalítica se ve favorecida al utilizar algunos metales en específico.

Rajesh et al. [148] reemplazaron Mn con Pt en la perovskita del tipo LaMnO_3 mientras que Ming et al. [149] realizaron una sustitución parcial del sitio “B” en la perovskita LaCoO_3 con diferentes metales nobles como Pt, Pd, Rh, Au y Ag. El dopaje en estos sitios llevo a la oxidación completa del hollín, sin embargo, cada uno de los metales demostró obtener distintas morfologías, especies químicas superficiales, áreas superficiales específicas, especies reducibles y oxidables, lo que conlleva a un comportamiento diferente, por lo tanto, no funcionan de la misma manera en la reacción catalítica de hollín, ya que la reducibilidad de estos óxidos metálicos puede variar a diferentes temperaturas. Sin embargo, demostraron que el Mn funge como uno de los elementos químicos que presentó una mejora en la actividad catalítica tanto en el sitio A como en el sitio B de la estructura perovskita debido a que favorecen la movilidad del oxígeno en conjunto con los metales de transición y/o metales nobles utilizados en los catalizadores, lo que favorece los ciclos redox.

De la misma manera, algunos trabajos previamente para la oxidación catalítica del tolueno utilizando catalizadores tipo perovskita se mencionan a continuación.

Chen et al. [150] estudiaron el comportamiento del dopaje en el sitio “A” de la perovskita LaCoO_3 dopada con Ag y su efecto catalítico en la oxidación de tolueno. De la misma manera, Wu et al. [151] estudiaron la deficiencia del catión en el sitio “A” de la perovskita LaFeO_3 y utilizado para la oxidación de tolueno. Ambos estudios demostraron que el dopaje del sitio “A” de la perovskita favorecen la formación de oxígeno superficial, así promueven la movilidad de oxígeno superficial y mejoran la actividad redox de los catalizadores.

Suárez et al. [140] estudiaron la SrTiO_3 dopada con Cu y Mn en el sitio “B” de la perovskita sintetizadas por el método hidrotermal y probaron su capacidad catalítica en la oxidación de tolueno. Estos resultados favorables para SrTiO_3

dopado con Mn se debieron principalmente a la incorporación del Mn en la estructura de la perovskita ya que este dopante favoreció las especies adsorbidas de oxígeno en la superficie del catalizador y su alta reducibilidad a bajas temperaturas, ya que para el catalizador dopado con Cu la incorporación no fue totalmente ya que se presentó una segregación y observada como CuO en la superficie del catalizador.

2.3. Óxidos mixtos base de Mn-Ce y su aplicación para la combustión catalítica de hollín y tolueno

Los óxidos de cerio (CeO_x) son catalizadores que se han utilizado en los últimos años como sustitutos a los metales nobles como platino (Pt) y paladio (Pd). Ce presenta una facilidad de intercambiar sus estados de oxidación $\text{Ce}^{3+/4+}$ lo que le confiere capacidad de almacenamiento de oxígeno y mayores capacidades redox [152]. El CeO_x , no solo se ha estudiado por la facilidad de generar vacancias y movilización de oxígeno, si no también, a su actividad catalítica a nivel nanopartícula, lo cual, es atribuido a su área superficial [97].

El óxido de cerio presenta distintas morfologías que pueden representar distintos ángulos y arreglos estructurales, esto ayuda de alguna manera a proporcionar varianzas en la oxidación de los contaminantes COV's u hollín [94]. Esto puede ser fácilmente modificado por distintos métodos de síntesis de los materiales como una opción de mejoramiento de la actividad catalítica.

Feng et al. [94] estudiaron nanoesferas con tres diferentes morfologías de CeO_2 , nanoesferas, nanocubos y, nanobarras todas sintetizadas mediante el método hidrotermal y Liao et al. [153] quienes estudiaron los mismos nanomateriales por el método hidrotermal asistido por ultrasonido. Demostraron que, la morfología de los materiales fue una variable significativa en la oxidación de tolueno y en la tolerancia al vapor de agua presentado en la combustión completa de los COV's, además, que la aplicación del ultrasonido favorece tanto en la solubilidad, la dispersión del Ce en la superficie y en la morfología de los catalizadores. Además, el Ce^{4+} favorece la adsorción de oxígeno y al mismo tiempo las especies de $\text{Mn}^{(3+/4+)}$ contribuyen en la actividad catalítica debido al favorecimiento de la movilidad de oxígeno y las propiedades redox.

En comparación de un catalizador con solo Ce, la adición del Mn resulta en mejoras del proceso de oxidación catalítica debido a que se incrementan las vacancias de oxígeno, produciendo especies activas de oxígeno en la superficial del material y acelerando, como consecuencia, la movilidad de oxígeno [155] y al mismo tiempo, los óxidos de $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ presentan variaciones estructurales lo que significa que, hay una sinergia entre los óxidos y, por lo tanto, se permite una perfecta combinación entre ambos generando ventaja para los procesos óxido-reducción [154].

Específicamente, los óxidos mixtos de Ce-Mn se han utilizado para la oxidación de hollín y algunas veces para tolueno, presentando muy buena actividad en la combustión de hollín [104]. Esto se debe a que los diferentes estados de oxidación de Mn favorecen el intercambio electrónico que permiten se lleven a cabo las reacciones de oxidación [104]. Sin embargo, con el objetivo de incrementar la actividad de los óxidos mixtos, debe encontrarse una proporción óptima entre las concentraciones de ambos metales, ya que grandes cantidades de un precursor puede afectar de alguna manera a la materia, por ejemplo, en la formación de óxidos de Ce-Mn, una gran cantidad de Mn puede afectar a las generaciones de las vacancias de oxígeno y un exceso de Ce puede afectar al precipitado de las sales perdiendo capacidad para formar las fases deseadas [104].

En los óxidos mixtos de Ce-Mn, se ha encontrado que tienen una mayor estabilidad térmica. Se han realizado estudios que demuestran las capacidades de oxidación después de someter los catalizadores a las altas temperaturas por tiempos definidos y han demostrado que pueden tener cierta estabilidad térmica ante los ciclos. Por ejemplo, Liu et al. [96] estudiaron el comportamiento de los catalizadores para su reúso, los catalizadores en base óxidos Ce-Mn, fueron sometidos a constantes ciclos de combustión durante una semana. Los autores demostraron que la actividad catalítica después de una semana se mantuvo casi estable y, esta disminuyó en los últimos días, a pesar de ello, observaron que también tenía una resistencia a agentes inhibidores como el vapor de agua producido por la combustión de tolueno, es importante mencionar que, el agua afecta la capacidad catalítica especialmente en la superficie de los catalizadores agotando las especies de oxígeno, sin embargo, los materiales de Ce-Mn registraron cierta capacidad de tolerancia ante el vapor de agua producido.

En conclusión, los materiales con óxidos mixtos han sido desarrollados con el fin de incrementar las eficiencias de los procesos de combustión catalítica para poder desplazar a los catalizadores de metales nobles más comúnmente utilizados en los procesos de combustión de combustibles fósiles. Sin embargo, la incorporación de Ce en la LaMnO_3 llevaría a la formación de vacancias de oxígeno atribuida a la neutralización de especies cargadas que a su vez podrían contribuir a la movilidad de oxígeno lo que llevará a un incremento en la actividad catalítica para la eliminación de hollín y de compuestos orgánicos volátiles.

Por ende, la presente investigación está dirigida al desarrollo de nuevas tecnologías con características específicas como son de más bajo costo y amigables con el medio ambiente que las alternativas actuales, que ayuden a resolver la problemática ambiental que hoy en día se presenta de una manera radical y que tiende al incremento del efecto de calentamiento global. Para ello, la presente investigación se fundamenta en las ventajas que ofrecen

óxidos metálicos de Ce-Mn previamente mencionadas en conjunto con el incremento de las propiedades óxido-reducción y la estabilidad térmica que brindan los óxidos metálicos con estructura perovskita.

2.4. Hipótesis

La incorporación de CeO_x promoverá la movilidad de oxígeno en los óxidos mixtos del tipo LaMnO_3 incrementando su actividad catalítica en la reacción de combustión de hollín y tolueno.

2.5. Objetivos

2.5.1 Objetivo

Evaluar el efecto de la adición de Ce en los óxidos mixtos del tipo LaMnO_3 en la actividad catalítica durante la reacción de combustión del hollín y tolueno.

2.5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar los catalizadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ y $\text{CeO}_x/\text{LaMnO}_3$ a diferentes concentraciones de Ce.
- Caracterizar el material obtenido por medio de DRX, MEB, MET, fisisorción de N_2 , H_2 -TPR
- Evaluar la actividad catalítica en la reacción de combustión del hollín y tolueno a diferentes P_{O_2} .
- Calcular los parámetros cinéticos de la reacción de combustión del hollín y tolueno.
- Elucidar el mecanismo de reacción durante la combustión catalítica del hollín y tolueno.

III. Metodología

En el presente capítulo se describe la metodología utilizada para la oxidación catalítica de hollín y tolueno por medio de los catalizadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ y $\text{CeO}_x/\text{LaMnO}_3$ sintetizados. Adicionalmente, se presenta el reactor elaborado y la descripción de las técnicas de caracterización utilizadas.

En la Figura 8, se aprecia el reactor catalítico utilizado para la oxidación de hollín y tolueno. Dicho sistema de reacción consta de cuatro componentes principales.

1. Un analizador de gas infrarrojo no dispersivo de ABB AO2020 para CO y CO_2 específicamente acoplado a un deshumidificador...
2. Un enfriador...
3. Horno tubular de altas temperaturas acoplado a un sistema de termopares y un controlador de temperaturas.
4. Un ordenador el cual monitorea la reacción en tiempo real.

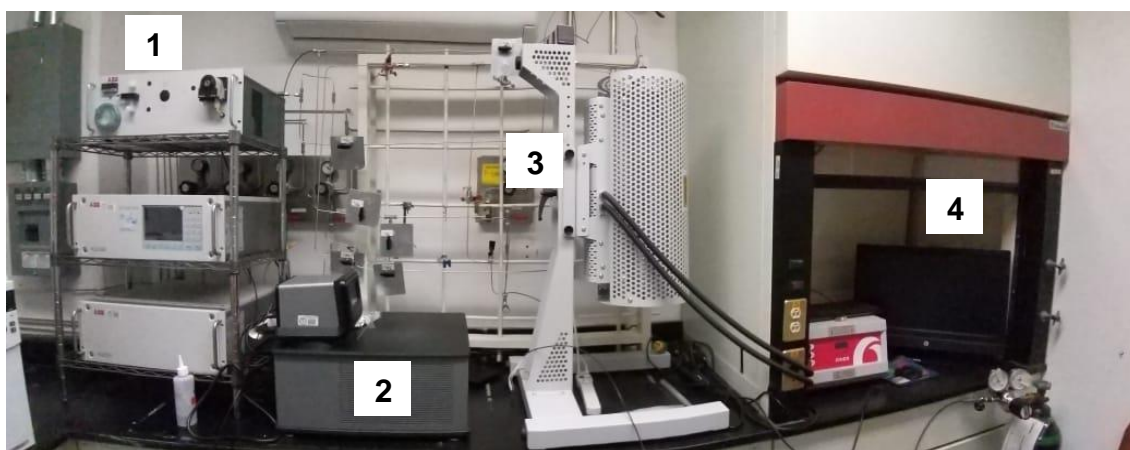


Figura 8. Reactor para la oxidación de hollín y tolueno elaborado para el presente trabajo de Tesis.

3.1. Síntesis de los catalizadores

La síntesis de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.50$) fue realizada mediante la adición de cantidades estequiométrica de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 60 mL de agua destilada con el fin de preparar una solución con todos los iones metálicos. Posteriormente, el pH se ajustó a 8.5 agregando $\text{NH}_4(\text{OH})$ gota a gota. Una vez obtenido el pH deseado, la solución mezclada fue tratada con un sistema de ultrasonido por 20 min. Terminando el tratamiento, la solución fue transferida a un reactor de Teflón y colocada en un reactor hidrotermal, se calentó a 200°C durante 24 h. Finalmente, el precipitado obtenido fue lavado con agua destilada y secado a 100°C durante una noche. Una vez secado, los sólidos fueron calcinados a 750°C por 4 h utilizando una rampa de calentamiento de 5°C min^{-1} . Una vez terminado, todas las muestras fueron molidas en un mortero de ágata y etiquetadas como $\text{Ce} = x$, donde “x” corresponde al contenido de Ce en la fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$.

Por otro lado, la impregnación de Ce, se realizó por la técnica de mojado incipiente utilizando una solución del metal, añadiendo el catalizador LaMnO_3 en agitación constante durante un tiempo de 2 horas, secándolo a 100°C durante la noche y, finalmente, llevándolo a 600°C con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

3.2. Caracterización de los materiales

3.2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es un método no destructivo, capaz de caracterizar de forma estructural un material determinado. Se utilizan las ondas electromagnéticas que oscilan entre 0.5 y 2.5 \AA , las cuales entran en cristal y son difundidas por los electrones en el interior del mismo. Produciendo interferencias de los tipos constructivas y destructivas, debido a la periodicidad asociada a la disposición de los átomos del cristal y en consecuencia a los diferentes planos atómicos [155,156]. Por tal motivo, la composición de la fase de las perovskitas fue evaluada por difracción de rayos-X (DRX) utilizando un difractómetro *Panalytical* operado a 40kV y 30mA con un filtro de níquel y una radiación $\text{Cu K}\alpha$ (1.5418 \AA) en rangos de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ con un paso de 0.026° y una velocidad de 0.067s^{-1} . Con el fin de calcular el parámetro de la red se utilizó la ec.1 y, además, un análisis adicional fue realizado en un rango de $30^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ con un paso de 0.013° y 0.034 s^{-1} en la velocidad de escaneo.

$$\text{Ec. 1. } \frac{1}{d^2} = \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + l^2) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$$

El tamaño de cristalito (d_s) de las perovskitas fue calculado por la ecuación de Scherrer (Ec. 2) [159]:

$$\text{Ec. 2. } d_s = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde d_s es el tamaño de cristalito, n es el factor de forma (1.0607), λ es la longitud de onda de rayos-X (1.54 \AA), β es el ancho a la mitad de la reflexión de máxima intensidad (FWHM) y θ es el ángulo de Bragg.

El factor de tolerancia “t” es un valor que determina la estabilidad de una fase tipo perovskita para un determinado grupo de cationes y aniones. Este parámetro está relacionado con la simetría del sistema y afecta considerablemente las propiedades de las perovskitas. Se utiliza principalmente si un conjunto dado de iones puede acomodarse de manera que se forme una perovskita cúbica ideal [155].

Habitualmente, la estabilidad de los materiales se estudia a partir de los rayos X, mediante el uso de los patrones de difracción, de modo que únicamente

aparezcan los picos relacionados con las reflexiones en los planes de los compuestos, es decir, sin evidencia de otras fases intermedias que puedan representar la existencia de impurezas [155].

Por lo tanto, el factor de tolerancia de la perovskita se evaluó tal como se reporta en [159], mediante la Ec. 3.:

$$Ec. 3. \quad t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Dónde r_A , r_B y r_O son los radios atómicos de los cationes A, B y del oxígeno respectivamente. Para este cálculo se tomó en cuenta el radio iónico de $Ce^{3+} = 115$ pm, el cual podría estar ocupando el lugar del La^{3+} en la fórmula, además, se tomaron en cuenta los valores estequiométricos en $La_{1-x}Ce_xMnO_3$ para ajustar la relación de radios iónicos.

3.2.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, dando la información morfológica y la composición química de la muestra. La versatilidad está dada en su alta resolución (20 a 50 Å) y apariencia tridimensional de las imágenes, producto de su gran profundidad de enfoque. Los microscopios electrónicos trabajan bajo altas condiciones de vacío (10^{-6} torr) y con un haz de electrones como generador de las imágenes [155,157].

El emisor de electrones genera un haz, éste se conduce y es dirigido por lentes electromagnéticos, el sistema de deflexión mueve el haz en forma de ondas para hacer un barrido superficial del material, produciendo señales por la interacción del haz con el material. Las señales emitidas pueden ser: rayos secundarios, rayos retro-dispersivos y rayos X, éstos son colectados por detectores y cada uno de ellos brindan información específica; por ejemplo, los electrones secundarios producen imágenes de morfología superficial de la muestra, los electrones retro-dispersados producen imágenes con brillantez en función de la composición química y topografía de la superficie, por último, los rayos X (espectrómetro de energía dispersiva) obtiene la información cualitativa de la composición química de la muestra [157].

Para obtener éste análisis correctamente, se requieren dos condiciones para analizar las muestras por MEB, una que estén libres de humedad y segunda, que sean conductoras. En estos microscopios las muestras no conductoras deben ser recubiertas con oro, paladio o con carbono. Por el contrario, las muestras conductoras pueden ser revisadas sin ningún tipo de recubierta [160].

En el presente trabajo de tesis, la morfología y el tamaño de partícula fue evaluado por usando un JEOL JSM-6510 LV acoplado con espectroscopia

dispersiva de rayos-X (EDS) usado para evaluar la composición elemental sobre la superficie de los catalizadores sintetizados.

La microscopia electrónica de transmisión permite la observación de la muestra en cortes ultrafinos, ésta técnica se basa en la dirección del haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Sin embargo, para que ésta técnica pueda ser empleada, es necesario que la muestra sea delgada y es recomendable que el grosor de ésta no exceda los 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra, mayor calidad tendrán las imágenes que se puedan obtener [157,158].

Con el fin de corroborar el tamaño de partícula y *d spacing*, se utilizó microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) mediante el uso de JEM 2010 *FastTemp analytical microscope* equipado con un detector anular Z-contrast.

3.2.3. Fisisorción de nitrógeno

Ésta técnica es la más usual en la determinación de áreas superficiales y la distribución del tamaño de poros de los materiales sólidos. Se basa principalmente en la adsorción del nitrógeno a 77 K. Las isothermas obtenidas (representa el volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa del nitrógeno) corresponden a los procesos de adsorción y desorción del gas en el sólido, así, de este modo, se produce una histéresis; cuando la isoterma de adsorción no coincide con la isoterma de desorción. Según el tipo de isothermas que presenten, los sólidos pueden clasificarse en cinco tipos diferentes, para una información más definida véase en [159].

Por otro lado, la determinación del área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) se basa en la estimación del área a partir del volumen de la monocapa. Para la determinación del volumen de gas adsorbido en la monocapa se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N₂/He) comprendidas entre el 5 y 20% bajo la Ec. 4 [160].

$$Ec. 4. \frac{V}{V_m} = C \left(\frac{P}{P_o} \right) / \left[\left(1 - \frac{P}{P_o} \right) (1 - (1 - C)) \right] / \left(\frac{P}{P_o} \right)$$

Donde V es el volumen del gas adsorbido (condiciones normales) a una presión parcial P de adsorbato, V_m es el volumen del gas requerido para formar una monocapa (en condiciones normales), P_o es la presión de saturación del nitrógeno a 77 K y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

Una vez conocido el volumen del gas adsorbido en la monocapa (V_m), se procede a conocer el área superficial de la muestra a partir de la Ec. 5. [160].

$$Ec. 5. S = (V_m AN) / M$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y M es el área ocupada por cada molécula de nitrógeno adsorbido.

Por último, la distribución de poros se calcula mediante el método Barret-Joyner-Halenda (BJM) y considera el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o desorción capilar.

Las propiedades texturales fueron determinadas por isothermas de Fisisorción de N₂ utilizando un analizador *Quantachrome Instruments*. El área específica fue calculada por la ecuación Brunauer-Emmett-Teller (BET) a 77 K. La distribución del tamaño de poro fue calculada por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) por la banda de desorción.

3.2.3. Espectroscopia de fotoelectrons emitidos por rayos X (XPS)

Cuando una muestra se irradia con rayos X de determinada energía, esta es capaz de emitir un fotoelectrón. El principio de la espectroscopia de fotoelectrones emitidas por rayos X está dado por la Ec. 6 [161].

$$Ec. 6. hv = E_b E_k$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_b es la energía de enlace del electrón (energía de fotoionización) y E_k es la energía cinética (medida en el espectrómetro) de los electrones que escapan de los átomos del sólido.

Esta técnica permite examinar la naturaleza química y la energía de enlace de los átomos a través del análisis de los picos de fotoemisión de los electrones [161]. Esto se debe principalmente a que el camino libre medio inelástico de los fotoelectrones está en el rango de 0.5-2 nm, esta técnica provee información de las primeras capas superficiales de los sólidos.

Como un análisis cualitativo, esta técnica brinda información acerca de los elementos presentes en la muestra y su respectivo estado de oxidación, pero también permite un análisis cuantitativo, ya que la intensidad de los picos está en función del número de los átomos presentes en la superficie de la muestra [161].

En el presente trabajo, las especies químicas superficiales fueron evaluadas usando un espectrómetro *K-Alpha Thermo Scientific* con radiación monocromática AlK α (1486 eV) con una resolución de energía de 0.5 eV. Se utilizó Carbón 1s a 284.6 eV como referencia, mientras que el Ce 3d, Mn 2p, O 1s fueron utilizados para determinar la composición superficial de los catalizadores. Además, para el cálculo de las especies químicas de Ce (Ce⁴⁺, Ce³⁺), Mn (Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺) y las especies de oxígeno, se utilizaron deconvoluciones por el método Peak-fit usando el Software Systat Inc. y se utilizó el método Gaussiano-Lorentziano.

3.2.4. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H₂-TPR)

Esta técnica es extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción ocurre cuando se hace pasar una corriente de 1% H₂/He sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas [161]. Esta técnica se utiliza para caracterizar los materiales óxidos que se quieren reducir para obtener un metal correspondiente, es decir, buscar la fase activa de los catalizadores [161]. Así, nos permite conocer el grado de reducción en el catalizador y nos aporta información sobre las propiedades superficiales y de reducibilidad del precursor catalítico.

Por lo tanto, las propiedades superficiales de los catalizadores fueron examinadas usando un espectrómetro de masas *Hidden, HPR 20*. Previo al análisis, los catalizadores (100 mg) fue pretratada a 500°C por 1 h con un flujo de 30mL min⁻¹ de 5% O₂ y enfriado a temperatura ambiente con helio. Para el análisis, 1% H₂/He con un flujo de 30mL min⁻¹ fue añadido como gas reductor y calentado desde temperatura ambiente hasta 900°C. El consumo de hidrógeno fue calculado cuantitativamente por integración con los perfiles de H₂-TPR.

3.2.5. Espectroscopía infrarroja de reflexión difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)

Esta técnica se basa en la radiación infrarroja haciéndola incidir sobre una muestra, una parte de esta radiación puede ser reflejada regularmente, otra puede ser dispersada en forma difusa y una tercera parte puede ser absorbida en el interior de la muestra o difractada por los bordes de grano, dando lugar a luz dispersada en todas las direcciones [162]. De esta manera, la reflexión regular distorsiona el espectro de reflexión difusa, por tal motivo, el componente de reflexión regular se debe eliminar mediante el uso de accesorios diseñados especialmente para ello [162]. Esta técnica puede ser utilizada para la caracterización de diferentes compuestos para identificar sus grupos funcionales presentes en las muestras. La técnica es sensible a la estructura ya que reflejan las vibraciones características de los átomos por lo que se emplean para identificar especialmente grupos orgánicos [162]. Además, este tipo de técnicas pueden ser acopladas con equipos de calentamiento y de presión para observar en tiempo real la formación de otros grupos funcionales. Por tal motivo, ésta técnica se utilizó para elucidación del mecanismo de reacción y los intermediarios de reacción mediante el uso de un espectrómetro FT-IR Vertex 70v acoplado con *Harrick Mantis* un accesorio difusor reflexivo (DRIFTS) en los rangos de 650 a 4000 cm⁻¹.

3.3. Actividad catalítica de hollín y tolueno

3.3.1. Oxidación catalítica de hollín

Se evaluarán dos tipos de contacto entre el catalizador/hollín, un contacto íntimo (TC) que consta de una molienda entre catalizador/hollín durante 10 minutos y un contacto ligero (LC), es decir, una mezcla de catalizador/hollín durante 10 minutos. Posteriormente, se utilizó Carbon Vulcan XC-72R (Cabot Corp, Boston, MA, USA) como molécula modelo de hollín y se utilizó una relación de catalizador/hollín de 9:1 en una mezcla de 50 mg, esta mezcla fue colocada en una celda de cuarzo tipo U en un horno tubular. Una vez colocada la mezcla de reacción en el horno se aplicó aire sintético con relaciones N_2/O_2 80/20 ó 95/5 en el reactor y se aplicó un incremento en la temperatura hasta 750°C utilizando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Cada prueba catalítica fue realizada por triplicado para confirmar su reproducibilidad. Adicionalmente, la estabilidad catalítica también se evaluó con pruebas isotérmicas a las T_{10} identificadas previamente durante dos horas para aquellos catalizadores con mayor actividad.

3.3.2. Oxidación catalítica del tolueno

La prueba de los catalizadores se realizará con un diseño de reactor propuesto por Suárez et al. [163]. Se utilizarán 50 mg de catalizador y 450 mg de SiC para evitar los *hot spots*, colocados en una celda de cuarzo en un reactor tipo U. Se introducirá aire sintético (80/20) y (95/5) en el reactor y se aumentará la temperatura hasta 80 °C utilizando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y luego se mantendrá a este valor durante 30 minutos. Cuando se alcance esta temperatura, se introducirá en el reactor una mezcla que contendrá 1000 ppm de tolueno y aire sintético (80/20) y (95/5) a 100 ml/min. Una vez finalizados los 30 min a 80 °C, la temperatura se aumentará a 450°C utilizando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y luego se mantendrá a esta temperatura durante 60 minutos. Después de este tratamiento, todos los catalizadores también se probarán durante la rampa de enfriamiento. Cada prueba catalítica se repetirá tres veces y se obtendrán resultados reproducibles con éxito. Además, la estabilidad catalítica también será evaluada con experimentos a término de 24h al 10% de conversión de tolueno para todos los catalizadores. El porcentaje de tolueno será calculado mediante la Ec. 7:

$$Ec. 7. C_7H_8\% = \frac{[CO_2]_i - [CO_2]_o}{7000 \text{ ppm}} \times 100$$

3.3.3. Detección de CO y CO₂ en las reacciones de oxidación

La detección de los productos finales de la oxidación para hollín y tolueno se medirán *in-situ* mediante un analizador de gas infrarrojo no dispersivo de ABB AO2020 y los datos fueron recolectados en ppm (mg·L⁻¹) cada 10 s. Esta técnica se basa principalmente en el hecho que los gases absorben energía de la luz a una longitud de onda determinada, tal como se ha mencionado en el rango de infrarrojo. Sin embargo, solo son útiles gases compuestos por átomos de diferentes tipos. Cuando un gas circula entre la fuente y el detector, el gas absorbe radiación infrarroja y se registra una disminución en la corriente [164,165].

La concentración de gases es directamente proporcional a la cantidad de radiación que es absorbida. Estos sensores miden dos longitudes de onda, una de referencia y otra la muestra de gas detectado. La diferencia entre ambas indica la concentración del gas detectado [167].

3.3.4. Cálculos de energía de activación

La energía de activación de los catalizadores se calculó mediante la ecuación de Kissinger mostrada en la Ec. 8.

$$Ec. 8. \frac{\ln \Phi}{T_p^2} = - \frac{E_a}{RT_p}$$

Dónde Φ es la rampa de calentamiento de los experimentos (5,10,20 y 40 K·min⁻¹); T_p es la temperatura en K al máximo pico observado en los experimentos; R es la constante universal de los gases (J·mol⁻¹·K⁻¹).

IV. Resultados y discusión

En el siguiente capítulo se mostrará el efecto del cerio en la actividad catalítica del hollín y tolueno utilizando las muestras dopadas etiquetadas como Ce= x (x= 0, 0.05, 0.10, 0.30 y 0.50) y las muestras impregnadas etiquetadas como Cl= x (x= 0, 0.05, 0.10, 0.30 y 0.50) en la cual “C” hace referencia al cerio (Ce) e “I” hace la referencia a la impregnación. Los efectos en la oxidación catalítica de hollín y tolueno se analizarán en función de las variables que presentan los catalizadores tales como: el contenido de Ce, las fases presentes en los catalizadores, las características físico-químicas y morfológicas.

4.1. Difracción de rayos X (DRX)

4.1.1. Catalizadores dopados ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$)

La caracterización por medio de DRX de los catalizadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ (x=0, 0.05, 0.10, 0.30, 0.50) presentaron las fases esperadas, tal como puede observarse en la Figura 9. Los resultados corroboran que la muestra Ce=0.00 presentó la fase característica de LaMnO_3 con un sistema cristalino romboédrico según la tarjeta 01-078-2820 [166] y no mostró impurezas. Para las muestras Ce= 0.05 y 0.10, no se aprecian impurezas tales como MnO_x , CeO_x o LaO_x . Por otro lado, cuando $\text{Ce} \geq 0.30$, la formación de CeO_x y un desplazamiento de las reflexiones de la fase perovskita hacia ángulos (2θ) más grandes comienzan a apreciarse, estas reflexiones características de los CeO_x concuerdan con las tarjetas identificadas como 01-078-3999 [167] y 00-44-1086 [168] para el CeO_2 y Ce_2O_3 respectivamente. La formación de CeO_x podría estar atribuida al exceso de Ce en la estructura de LaMnO_3 , es decir, la solubilidad del Ce se limita cuando la cantidad de $x \geq 0.30$ y una parte es incorporada en la estructura de la perovskita y otra parte es segregada en la superficie de la misma, por lo tanto, estos resultados indican la formación de una nueva fase cristalina de un óxido mixto de $\text{CeO}_x\text{-LaMnO}_3$, un comportamiento similar ha sido reportado previamente [144]. Por tal motivo, podemos concluir que es posible obtener una sola fase dopada cuando $x \leq 0.10$.

Buscando en confirmar los resultados mencionados previamente, se presenta la Figura 10, en la que se observan los difractogramas obtenidos en el rango de $30\text{-}35^\circ$ en (2θ) y bajo un tamaño de paso de 0.013° . Como podemos observar, se presenta un ligero desplazamiento para las muestras Ce= 0.05 y 0.10; esta tendencia en los desplazamientos de las reflexiones de la perovskita podría estar dada principalmente por la sustitución del catión La^{3+} (0.11 nm) [50] por los cationes del Ce^{3+} (0.115) [156] y Ce^{4+} (0.087 nm) [169]. La diferencia de tamaños no es muy grande para La^{3+} y Ce^{3+} , pero existe una gran diferencia cuando ocurre la sustitución de La^{3+} por Ce^{4+} , en este punto es cuando la distorsión comienza a observarse, por lo tanto, es probable que el desplazamiento de las reflexiones hacia ángulos (2θ) más altos sean debido a este comportamiento el cual ha sido reportado previamente [170]. Tal como

puede apreciarse, cuando se incrementa el contenido de Ce, las reflexiones comienzan a observarse en ángulos más grandes, lo que confirma la distorsión de la perovskita la cual podría estar dada por la presencia de una solución sólida, además, la formación del CeO_x podría confirmar este fenómeno [171-173].

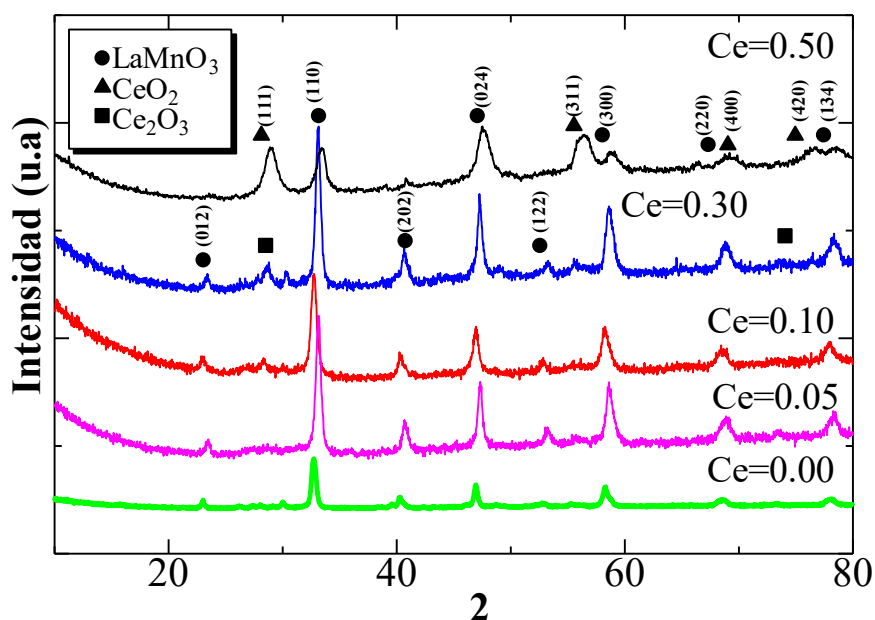


Figura 9. Difractogramas obtenidos para los catalizadores dopadas.

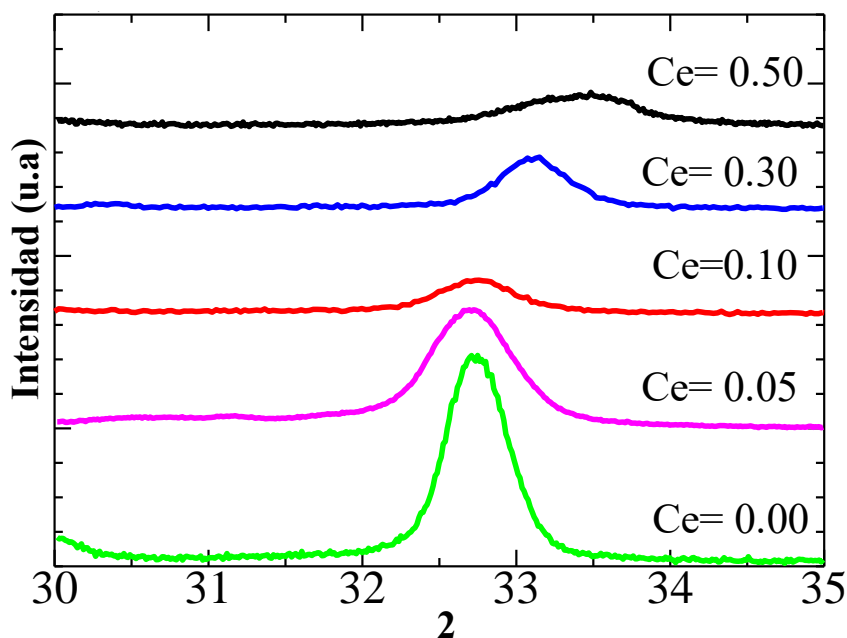


Figura 10. Difractogramas obtenidos en la reflexión 32.8° en 2θ para los catalizadores dopados

Como se mencionó previamente, las especies de Ce presentes en la superficie de los catalizadores producen una distorsión en la perovskita, lo cual podría observarse mediante el parámetro de red "a", por tal motivo, en la Figura 11, se presentan los cálculos del parámetro de red "a", estos cálculos se realizaron utilizando la Figura 10 y la Ec. 1. Mediante estos resultados podemos observar que la presencia de las especies de Ce contribuye a la disminución del parámetro de red "a" de la estructura perovskita. Además, podemos observar que éste parámetro tiene un comportamiento similar al factor de tolerancia de la perovskita, el cual, como se mencionó fue calculado con la Ec. 3 considerando el radio iónico del Ce^{3+} los cuales podrían estar ocupando los sitios del La^{3+} como se mencionó previamente. Los parámetros de red "a" están en función de los radios iónicos de Ce^{4+} y Ce^{3+} , por lo tanto, la distorsión de la perovskita podría ser debido a estas especies en conjunto como CeOx . Además, el factor de tolerancia de la perovskita demuestra que es muy similar a los parámetros de red "a" para una estructura tipo perovskita romboédrica, lo que según la literatura [173,174] estos valores están dentro del rango de estabilidad de la estructura perovskita.

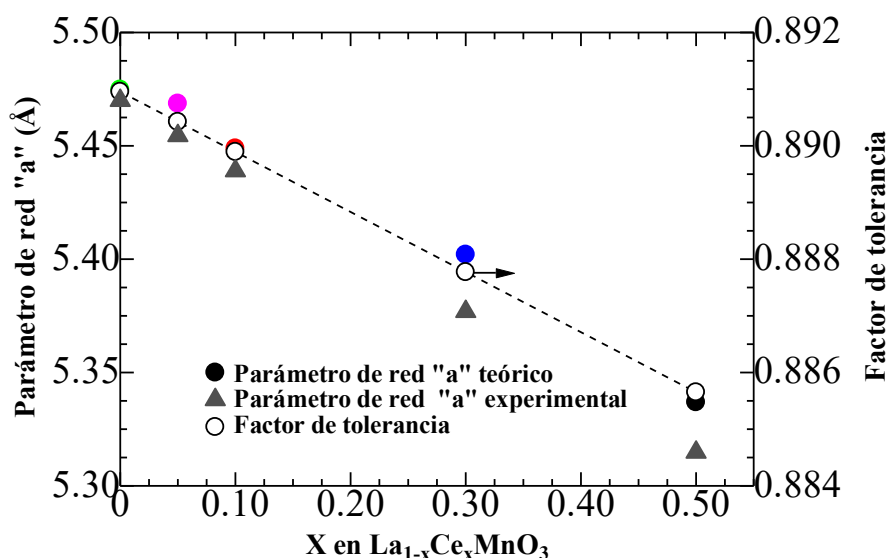


Figura 11. Parámetros de red y factor de tolerancia para los catalizadores dopados

Además, el tamaño de cristalito presentó un incremento cuando $\text{Ce} \geq 0.30$ atribuido posiblemente a la formación del Ce_2O_3 y un decremento en este tamaño cuando $\text{Ce} = 0.50$, estos resultados se pueden observar en la Tabla 4. Cabe resaltar que estos resultados se encuentran muy similares en comparación otros materiales sintetizados por diferentes métodos de síntesis [175,176].

Tabla 4. Propiedades microestructurales de los catalizadores dopados.

Catalizador	Tamaño de cristalito (nm)	Parámetro de red "a" (Å)	Factor de tolerancia (t)
Ce= 0.00	23	5.47	0.89
Ce= 0.05	18.2	5.47	0.89
Ce= 0.10	18.6	5.45	0.88
Ce= 0.30	19.8	5.40	0.89
Ce= 0.50	13.6	5.34	0.89

4.1.2. Catalizadores impregnados ($\text{CeO}_x/\text{LaMnO}_3$)

Por otro lado, la Figura 12, presenta la serie de catalizadores impregnados $\text{CeO}_x/\text{LaMnO}_3$ en donde se identifica la fase de la LaMnO_3 con número de tarjeta 01-078-2820 [167] y 01-078-3999 [168] para el CeO_2 con estructura cúbica; tal como se observó en la serie de catalizadores dopados. La formación del CeO_2 ocurre debido al proceso de impregnación ya que se produce una disociación del precursor de Ce en agua, lo que produce hidróxido de Ce, que posteriormente por el método de calcinación se produce el CeO_2 , a diferencia de la síntesis hidrotermal de las muestras dopadas en el cual la solubilidad del Ce es limitada y una parte es incorporada y otra segregada formando los CeO_x mencionados previamente. Este comportamiento podemos observarlo comparando los difractogramas, ya que para las muestras dopadas existe un desplazamiento de los picos característicos de la LaMnO_3 .

Además, en la Figura 12 se observa que el incremento de las intensidades de los picos CeO_x es proporcional al incremento en el contenido de Ce en el catalizador, esto puede atribuirse a la formación superficial del CeO_x en forma de CeO_2 producto de la impregnación [128,166], un comportamiento similar ha sido reportado previamente [169].

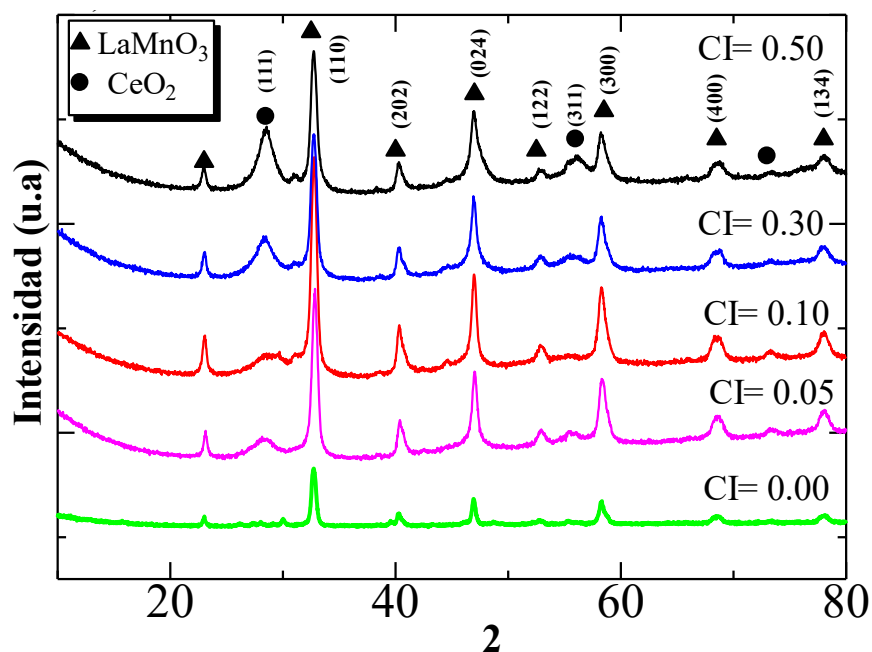


Figura 12. Difractogramas obtenidos de los catalizadores impregnados

Tal como podemos observar, la formación del CeO_2 mencionado previamente, podría favorecer las especies Ce^{4+} en la superficie del catalizador. Para los catalizadores impregnados, la estructura de la perovskita no ha sido modificada, solo se ha utilizado como un soporte para el CeO_2 , por ende, no se observan desplazamientos en la reflexión característica de la LaMnO_3 a excepción de la muestra $\text{CI}=0.05$ la cual presenta un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores en 2θ este podría ser atribuido a un error de experimentación, algún error del equipo de medición u otro; estos resultados los podemos observar en la Figura 13.

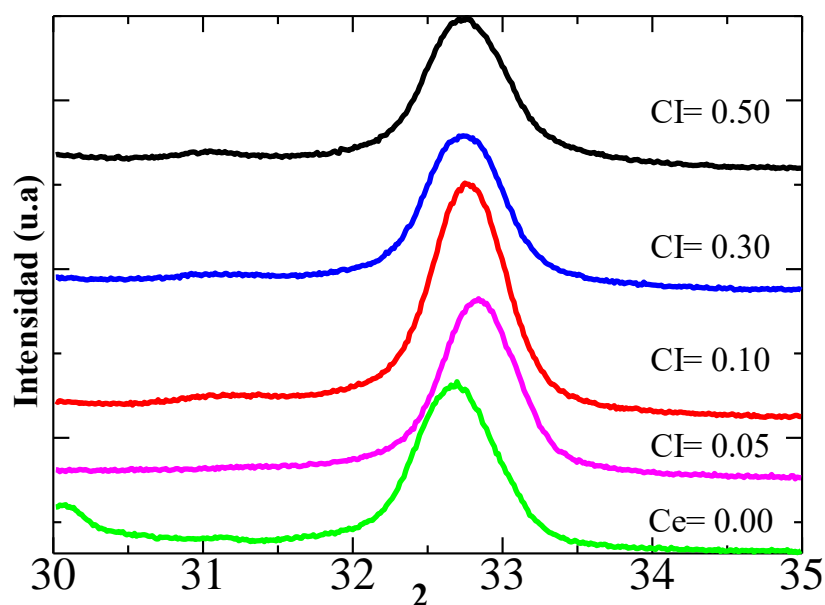


Figura 13. Difractogramas obtenidos en la reflexión 32.8° en 2θ .

Por último, los parámetros de red y el tamaño de cristalito fueron calculados. Por una parte, en el caso de los parámetros de red, se sabe que no estamos afectando la estructura de la perovskita, sino que, se usa como soporte para el CeO_2 , por tal motivo, estos cálculos están muy similares entre ellos (véase en la Figura 14). Por otro lado, el tamaño de cristalito ha sido calculado y se muestra en la Tabla 5. Tal como se observa en la Tabla 5, el tamaño de cristalito es inversamente proporcional al incremento de la cantidad de Ce añadido. Esto podría ser atribuido a las especies de Ce^{4+} presentes en la superficie del catalizador y la cantidad de Ce añadido desde la síntesis de los catalizadores.

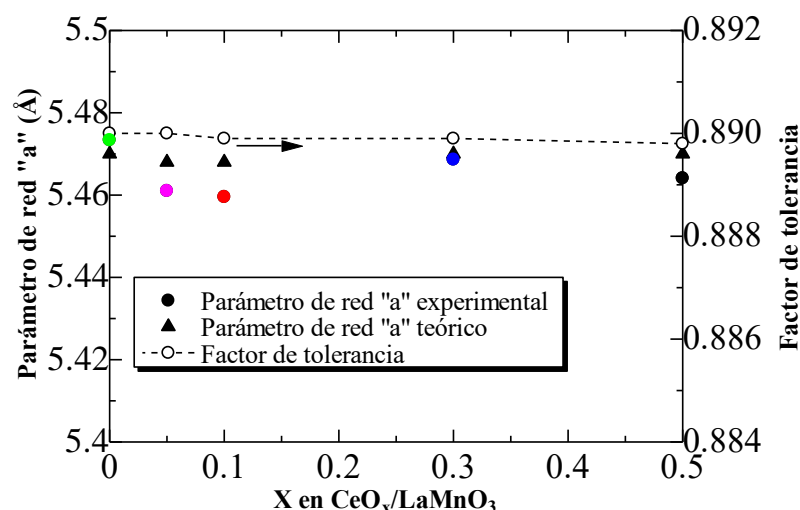


Figura 14. Parámetros de red y factor de tolerancia para los catalizadores impregnados.

Tabla 5. Propiedades microestructurales de los catalizadores impregnados

Catalizador	Tamaño de cristalito (nm)	Parámetro de red "a" (Å)	Factor de tolerancia (t)
Cl= 0.00	23	5.47	0.89
Cl= 0.05	15.8	5.46	0.89
Cl= 0.10	17.5	5.46	0.88
Cl= 0.30	17.8	5.47	0.88
Cl= 0.50	15.9	5.46	0.88

4.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

4.2.1. Catalizadores dopados

La morfología de los catalizadores fue evaluada mediante la técnica MEB, en la cual podemos observar la superficie de cada uno de los catalizadores dopados evaluados en el presente trabajo de tesis.

A partir de las micrografías MEB mostradas en la Figura 15 para los catalizadores dopados, se puede destacar principalmente la presencia de aglomerados con partículas morfológicas y tamaños homogéneos; los tamaños presentados en las micrografías están en el rango de 100-150 nm para las muestras $Ce \leq 0.30$, ya que cuando la cantidad de $Ce = 0.50$ se muestra un incremento en el tamaño de partícula promedio de 150-200 nm. En base a estos resultados podemos demostrar que la reproducibilidad en tamaño y forma de las partículas sintetizadas está controlada por el método de síntesis hidrotermal. El incremento del tamaño de partícula para la muestra $Ce = 0.50$ es atribuido a la formación del CeO_x observado en los difractogramas de las muestras dopadas (véase en la Figura 9). En función de los resultados podemos concluir que cuando $Ce \geq 0.30$, la formación de CeO_x produce un incremento en el tamaño de partícula.

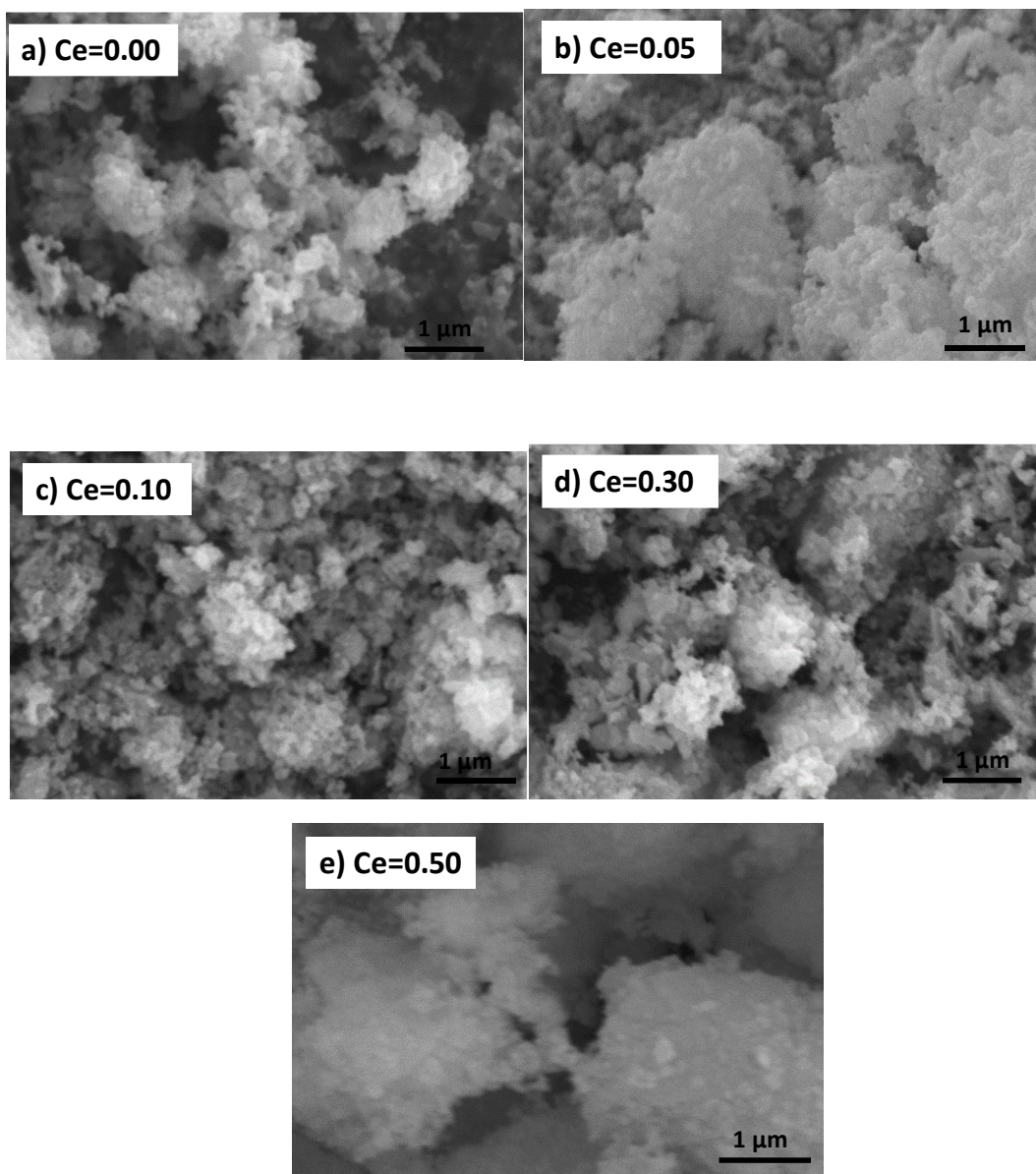


Figura 15. Micrografías de los catalizadores dopados.

A pesar de estos resultados, el problema principal de éstas micrografías es la dificultad de observar más cerca la morfología, esto es atribuido al tamaño de las partículas obtenidas por el método de síntesis, por lo tanto, en las próximas secciones se podrá confirmar.

En adición a los resultados MEB, se utilizó la técnica de EDS para evaluar la composición elemental superficial de los catalizadores. Los resultados para las muestras dopadas podemos observarlos en la Tabla 6, en la cual podemos observar la relación de Ce/Mn y O/Mn, cabe resaltar que estos valores son aproximados y no representan un valor exacto, sin embargo, contribuyen a aportar ideas aproximadas a los valores reales.

Tabla 6. Análisis EDS de los catalizadores dopados.

Catalizador	Relación Ce/Mn Experimental	Relación O/Mn Experimental
Ce= 0.00	0.00	2.54
Ce= 0.05	0.04	3.00
Ce= 0.10	0.11	2.88
Ce= 0.30	0.14	2.58
Ce= 0.50	0.59	3.77

Como se puede observar, la muestra Ce=0.00, no presenta una relación Ce/Mn, sin embargo, la relación de O/Mn disminuye (2.54) en comparación con el valor teórico (3.00) que debería de presentar, esto indica la presencia de Mn superficial. Por otro lado, cuando $x=0.05$ la relación de Ce/Mn disminuye (0.04) lo cual podría indicar la incorporación del Ce en la estructura de la perovskita, este comportamiento observado en la Figura 9. Del mismo modo, para las muestras $x \geq 0.10$, demuestran un incremento en la relación del Ce/Mn, éste comportamiento podría estar asociado a la formación del CeO_x en la superficie del catalizador, ya que, esta formación está relacionada con la segregación del Ce en la superficie del catalizador y al límite de solubilidad que presenta el Ce en la estructura de la perovskita [176], también observado en los difractogramas (véase en la Figura 9). De la misma manera, podemos observar que cuando $x=0.10$ y 0.30 , la relación de O/Mn disminuye debido a las especies de Mn, por otro lado, cuando $x=0.50$, la relación de Ce/Mn aumenta debido a la segregación del Ce, esto debido al exceso de Ce, además, la relación de O/Mn aumenta debido a la formación del CeO_x tal como se puede observar en la Figura 9. Este aumento en la relación de O/Mn, está atribuida principalmente a la formación del oxígeno superficial presente en la muestra Ce=0.50 mientras que los demás catalizadores se mantienen por debajo del valor teórico.

4.2.2. Catalizadores impregnados

Las micrografías de los catalizadores impregnados se observan en la Figura 16. Estas micrografías muestran una morfología y formación de aglomerados similar a la serie de catalizadores dopados, sin embargo, se observa un incremento en el tamaño de partículas de 150-250 nm. Este incremento en el tamaño de partícula está relacionado con la formación y aglomeración del CeO_2 en la superficie de los catalizadores observado en los resultados de DRX (véase en Figura 12). Por lo tanto, se puede concluir que la síntesis de los catalizadores tanto dopados como impregnados está controlada debido a la homogeneidad en la morfología de ambas series de catalizadores.

Haciendo un comparativo entre ambas series de catalizadores, las morfologías son similares, sin embargo, el tamaño de partículas cambia. Este comportamiento podría atribuirse a diversos factores entre ellos la sinterización de las partículas CeO_x en superficie [177], la formación de CeO_x dentro de la red

estructural de la perovskita identificados en la Figura 10, los cuales puede actuar bloqueando el crecimiento de la partícula [176] o la incorporación de Ce en los sitios del La cómo se observa en la Figura 9 para los catalizadores dopados, lo cual lleva a una distorsión proporcional a la adición de Ce y que se ve reflejada en el tamaño de partícula [177]. Esta distorsión estructural se ve incrementada cuando $Ce \geq 0.30$ lo que lleva a una distorsión considerable en la Figura 9 para este catalizador. Por otro lado, durante la impregnación, el CeO_x solo está segregado en la superficie de los catalizadores, lo que hace que no ocurra una distorsión estructural substancial tal como se observa en la Figura 14, esto debido a que en la impregnación no se modifique la estructura de la perovskita, sin embargo, si se observa un incremento en el tamaño de partícula como está reflejada en las micrografías (véase en la Figura 15 y Figura 16) provocada por la posible sinterización superficial del CeO_x ya mencionado previamente.

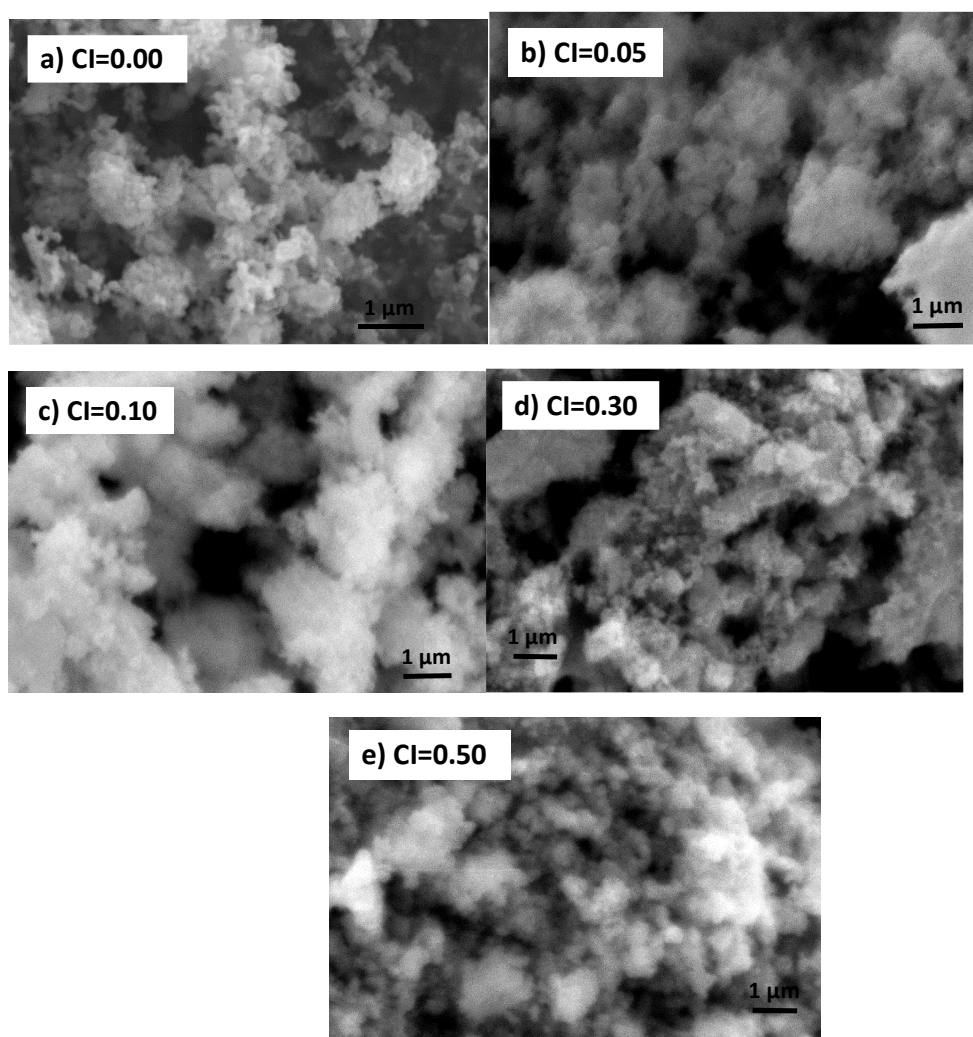


Figura 16. Micrografías de los catalizadores impregnados

En adición a los resultados MEB, se realizaron los análisis EDS con el fin de observar la composición elemental en la superficie de los catalizadores impregnados y se observan en la Tabla 7.

Tabla 7. Análisis EDS de los catalizadores impregnados.

Catalizador	Relación Ce/Mn Experimental	Relación O/Mn Experimental
CI= 0.00	0.00	2.54
CI= 0.05	0.20	3.97
CI= 0.10	0.20	4.15
CI= 0.30	0.45	4.06
CI= 0.50	1.94	6.55

A diferencia de los catalizadores dopados, la serie impregnada resalta que la relación de Ce/Mn presente en la superficie incrementó considerablemente en comparación con su valor teórico tal como se esperaba; este comportamiento se atribuye principalmente a la formación de CeOx superficial ocasionado por el método de impregnación utilizado, estos resultados concuerdan con la Figura 10, específicamente con las reflexiones de CeO₂ observadas en los catalizadores. De igual manera, podemos demostrar que el incremento de los picos de CeO₂ es proporcional a la cantidad de Ce añadida y los análisis EDS lo confirman. De igual manera, la relación de O/Mn presenta un incremento haciendo notar fuertemente la presencia del oxígeno superficial.

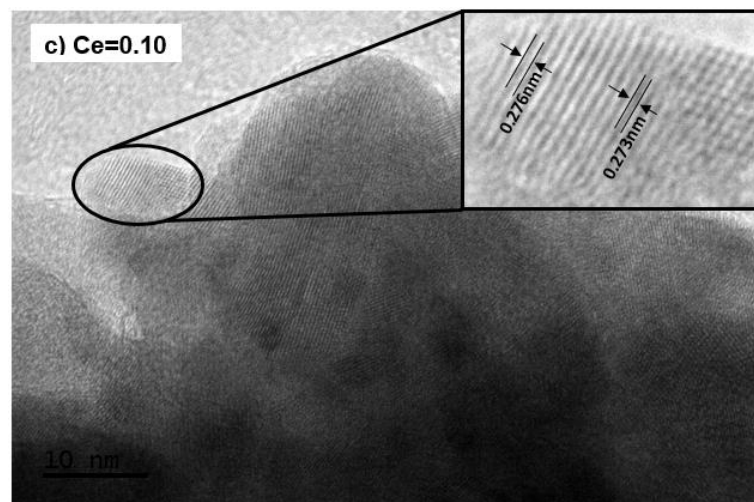
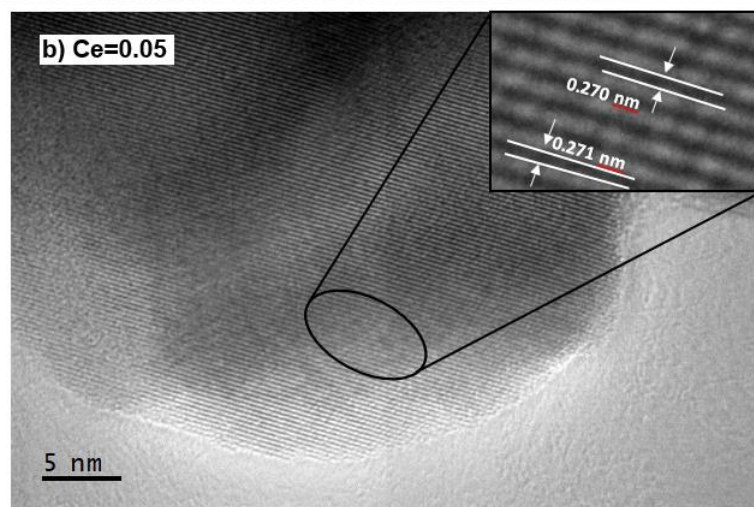
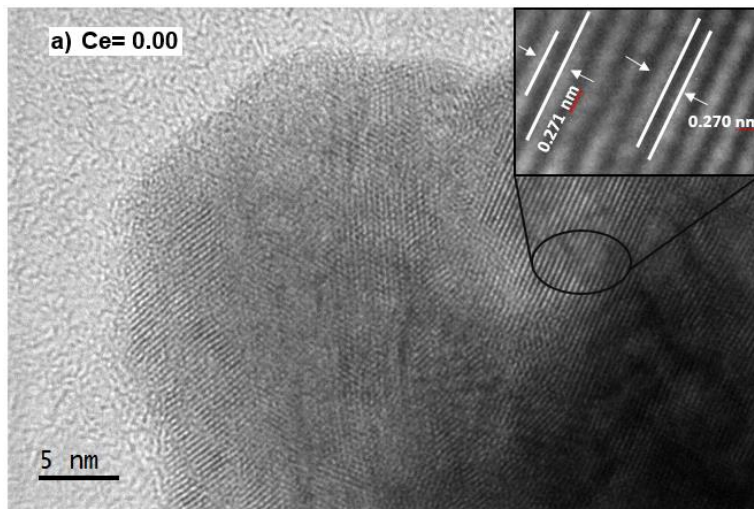
4.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)

4.3.1. Catalizadores dopados

Con el fin de obtener más información acerca de las propiedades microestructurales de los catalizadores dopados, los análisis por METAR fueron realizados y mostrados en la Figura 17.

Los análisis demostraron que, para la muestra Ce=0.00, se detectó un *d spacing* de 0.270 nm el cual está relacionado con la fase de la perovskita (LaMnO₃) y al plano (110). De la misma manera, para las muestras Ce= 0.05 y 0.10 el parámetro de *d spacing* no mostraron cambios substanciales en la estructura de la perovskita [128], solo hubo un ligero incremento en el *d spacing* (0.276) de la muestra Ce=0.10, esto podría ser atribuido a la incorporación del Ce en la estructura perovskita, Por otro lado, los cambios principales se notaron cuando $X \geq 0.30$, ya que muestran la existencia de la formación de una nueva fase cristalina la cual fue mencionada previamente. La Figura 17d-e, presenta claramente la existencia de la estructura hexagonal atribuida a la formación del Ce₂O₃, el cual se confirma con la Figura 11. Los planos con *d spacing* son mostrados en la Figura 17d-e, estos demuestran aproximadamente de 0.260 nm el cual es atribuido al plano (011) del Ce₂O₃ [128,178]. Por otro lado, cuando $Ce \geq 0.30$ fueron detectados diferentes *d spacing* atribuidos a la formación del CeOx, lo cual concuerda con la Figura 9, además, éste catalizador demostró un ligero decremento en el *d spacing* atribuido a la incorporación del Ce en la LaMnO₃ y se confirma por el decremento en los parámetros de red mostrados en la Tabla 4 y en la Figura 11. En particular la Figura 17e muestra una clara

diferencia en los valores de *d spacing* con 0.330 nm el cual corresponde al plano (100) del Ce_2O_3 con estructura hexagonal y también identificado en la Figura 9. El incremento del *d spacing* de estos catalizadores se debe principalmente a la incorporación del Ce en la estructura, es decir, la sustitución del La^{3+} por Ce^{4+} en la estructura de LaMnO_3 , y consiste con los parámetros de red mostrados en la Tabla 4. Finalmente, la Figura 17f demuestra la micrografía representativa de la morfología de los catalizadores presentados y, además, se utilizó con el fin de confirmar el tamaño de partícula de los catalizadores dopados, los cuales se encuentran en los rangos de 20-150 nm tal como se había discutido en la sección 4.2.1 (imágenes MEB de los catalizadores dopados), esto confirma el tamaño de partícula de todos los catalizares dopados sintetizados en el presente trabajo.



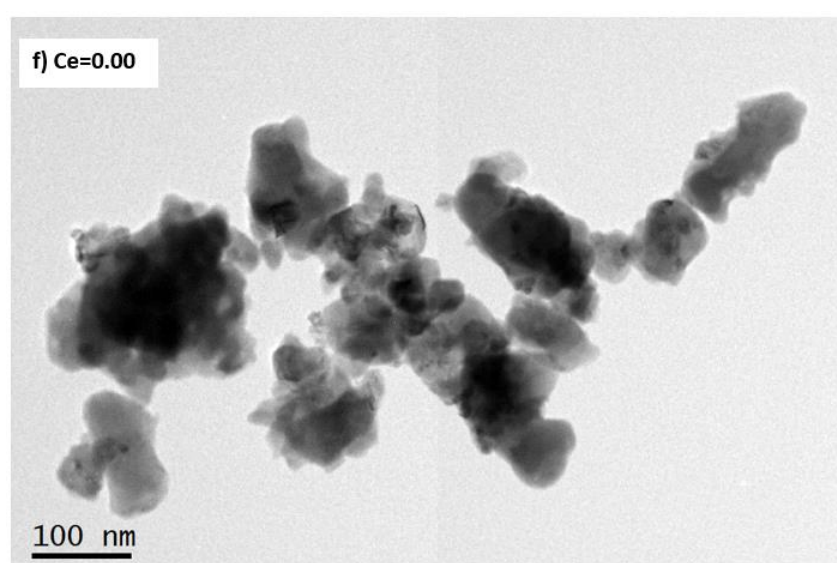
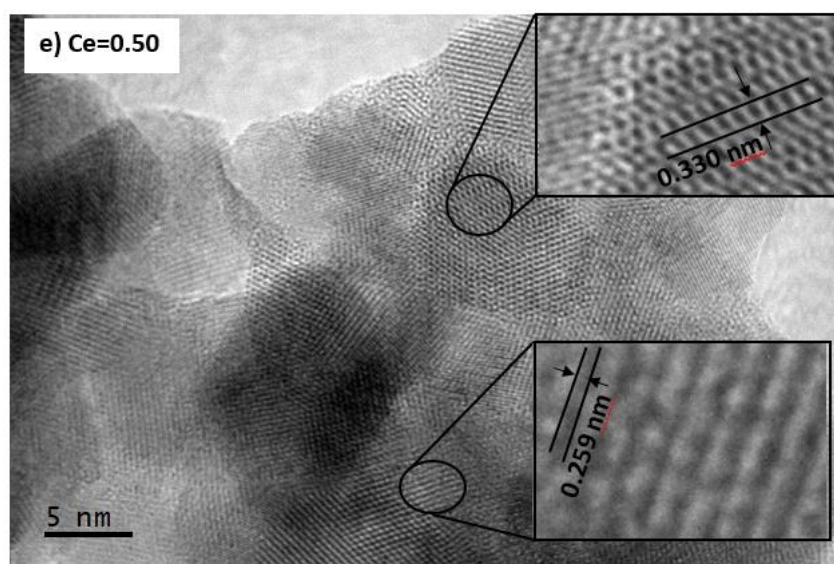
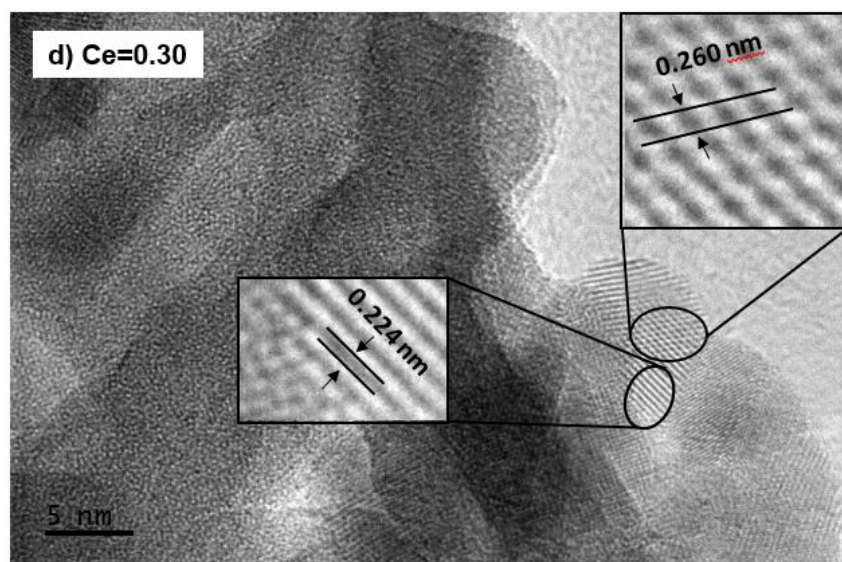
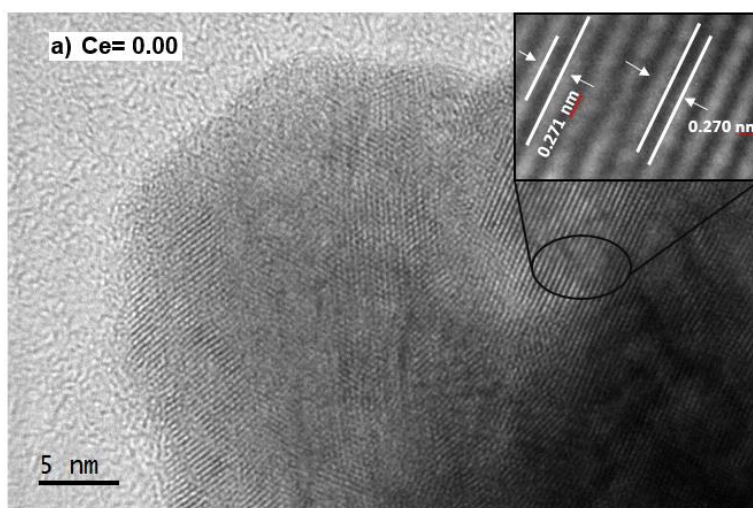


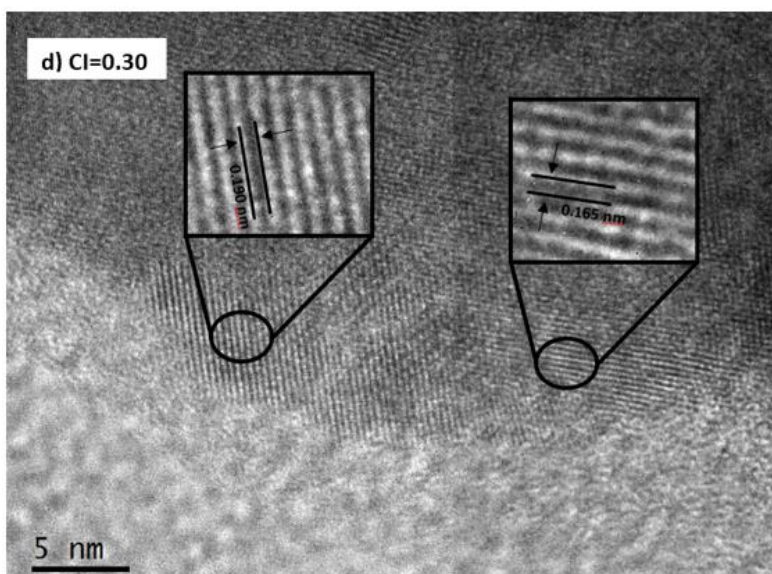
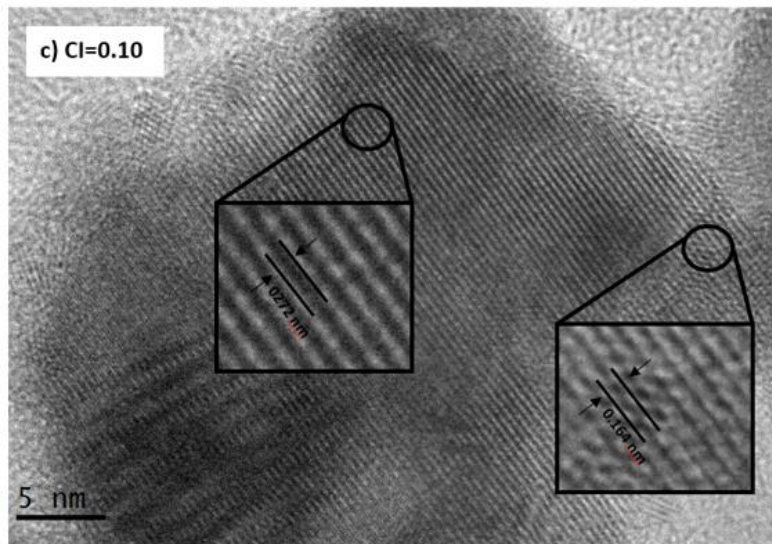
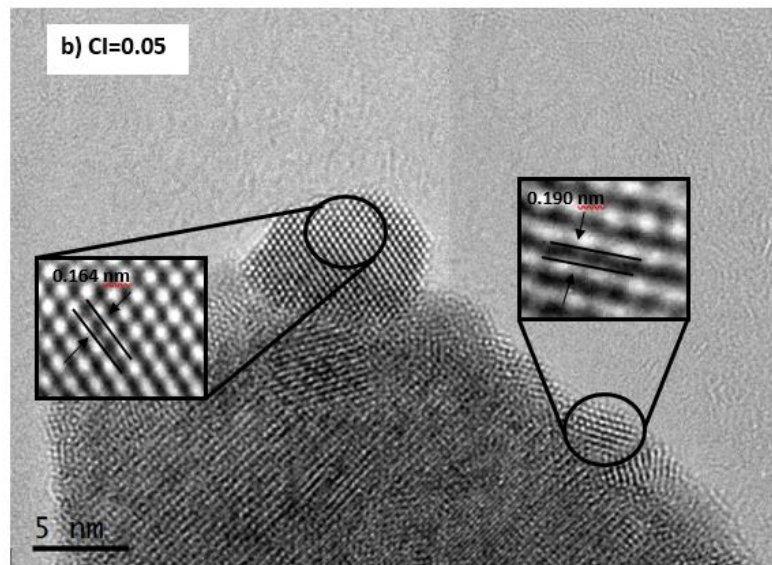
Figura 17. Micrografías de los catalizadores dopados; a) Ce=0.00, b) Ce=0.05, c) Ce=0.10, d) Ce=0.30, e) Ce=0.50 y f) Ce=0.00

4.3.2. Catalizadores impregnados

El estudio de las propiedades microestructurales para los catalizadores impregnados se encuentran en la presente sección.

La Figura 18 muestra las micrografías de los catalizadores impregnados éstas proporcionan información microestructural de los catalizadores. Como se puede apreciar, en la Figura 18a se observa la perovskita LaMnO_3 en su fase pura. Tal como se ha mencionado, la muestra $\text{Ce}=0.00$ presentó un *d spacing* igual a 0.270 nm el cual se atribuye a la fase de la perovskita (LaMnO_3) y al plano (110) observado en la Figura 12. Por otro lado, cuando $\text{Cl}=0.05$, las muestras presentan dos fases características, una correspondiente a la fase LaMnO_3 y al plano (024) con un *d spacing* de 0.190 nm y la otra fase atribuida al CeO_2 en el plano (311) con un valor de 0.164 nm. Por otro lado, cuando las muestras $\text{Cl}=0.10$ podemos observar claramente la fase de la perovskita en el plano (110) con un *d spacing* de 0.272 nm y, por otro lado, la presencia del CeO_2 en el plano (311) con un valor de 0.164 de *d spacing*. Las muestras $\text{Cl}=0.30$ y 0.50, mostraron resultados muy similares entre ellas, el plano mostrado para la fase de la manganita de lantano fue (024) correspondiente al *d spacing* de 0.191 observado en la Figura 12. Por otro lado, el plano correspondiente al CeO_2 (311) con *d spacing* de 0.164 fue encontrado para ambas muestras, estos resultados pueden comprobarse en la Figura 12, en la cual se muestran los planos de las reflexiones obtenidas por DRX. Finalmente, la Figura 18f muestra la micrografía de $\text{Cl}=0.05$ con el fin de demostrar la morfología y el tamaño de partícula los cuales se encuentra en los rangos de 50-200 nm discutidos en la sección 4.2.2.





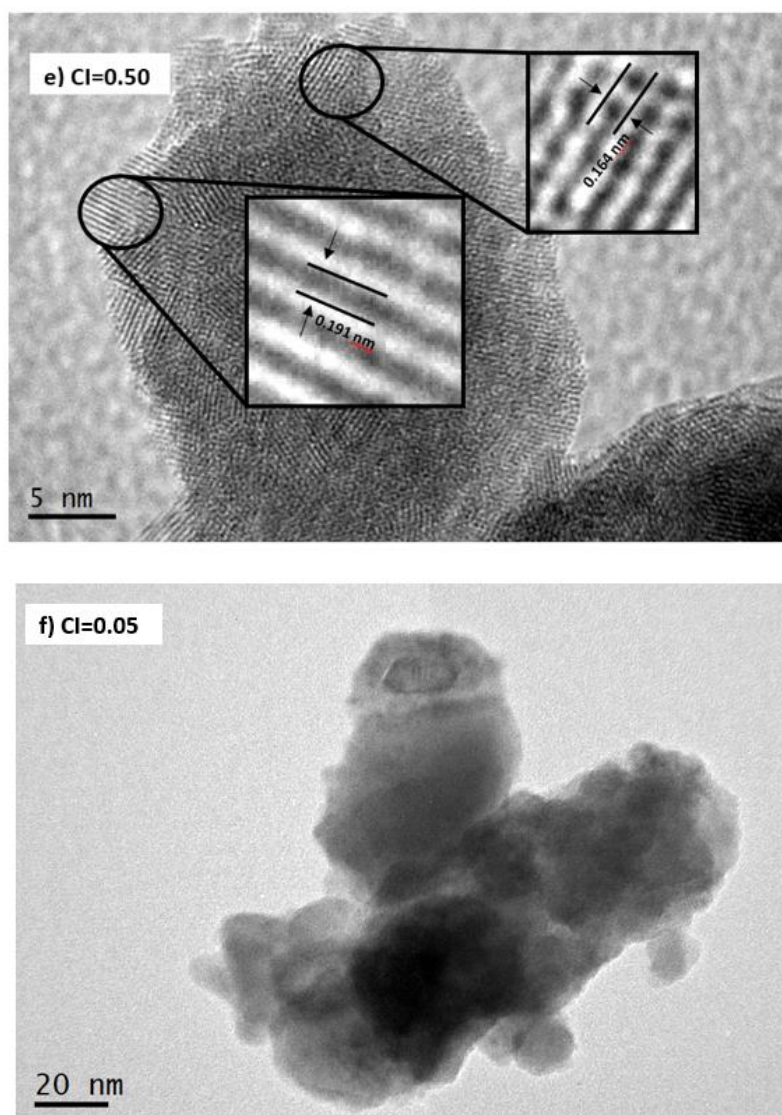


Figura 18. Micrografías de los catalizadores impregnados; a) CI=0.00, b) CI=0.05, c) CI=0.10, d) CI=0.30, e) CI=0.50 y f) CI=0.05

4.4 Fisisorción de nitrógeno

En la presente sección se estudiarán las propiedades texturales tales como el área superficial y la distribución del tamaño de poro de los catalizadores sintetizados en el presente trabajo de tesis.

4.4.1. Catalizadores dopados

Las propiedades mencionadas anteriormente pueden observarse en la Tabla 8, los resultados para el área superficial para los catalizadores dopados no presentan una diferencia substancial entre los diferentes catalizadores, lo cual es significativo ya que confirma la reproducibilidad del método de síntesis por un lado y reduce el número de variables que participarán en la evaluación catalítica

como se esperaba, dejando como principal rol el contenido de Ce en el catalizador.

Tabla 8. Propiedades texturales de los catalizadores dopados.

Catalizador	Área superficial (m²*g⁻¹)^b	Volumen promedio de poro (cm³*g⁻¹)^b
Ce= 0.00	14.23	0.15
Ce= 0.05	23.46	0.23
Ce= 0.10	14.39	0.18
Ce= 0.30	22.35	0.16
Ce= 0.50	39.05	0.22

En la Figura 19 están representadas las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores dopados. Según los resultados obtenidos de la fisisorción con N₂, los cuales presentaron una isoterma del tipo IV y la histéresis característica de la condensación capilar típica de los materiales sólidos mesoporosos [139,140,163]. Este tipo de isoterma puede ser atribuido a la formación de los defectos estructurales que puede causar el Ce en la estructura de la LaMnO₃, esto se puede comprobar con Ce= 0.00, se aprecia como la isoterma de adsorción es igual a la de desorción, en comparación con las muestras cuando Ce≥0.05 las cuales presentan isotermas tanto de adsorción como de desorción diferentes, este proceso hace referencia a la formación de las histéresis presentadas para los catalizadores sintetizados por el método hidrotermal.

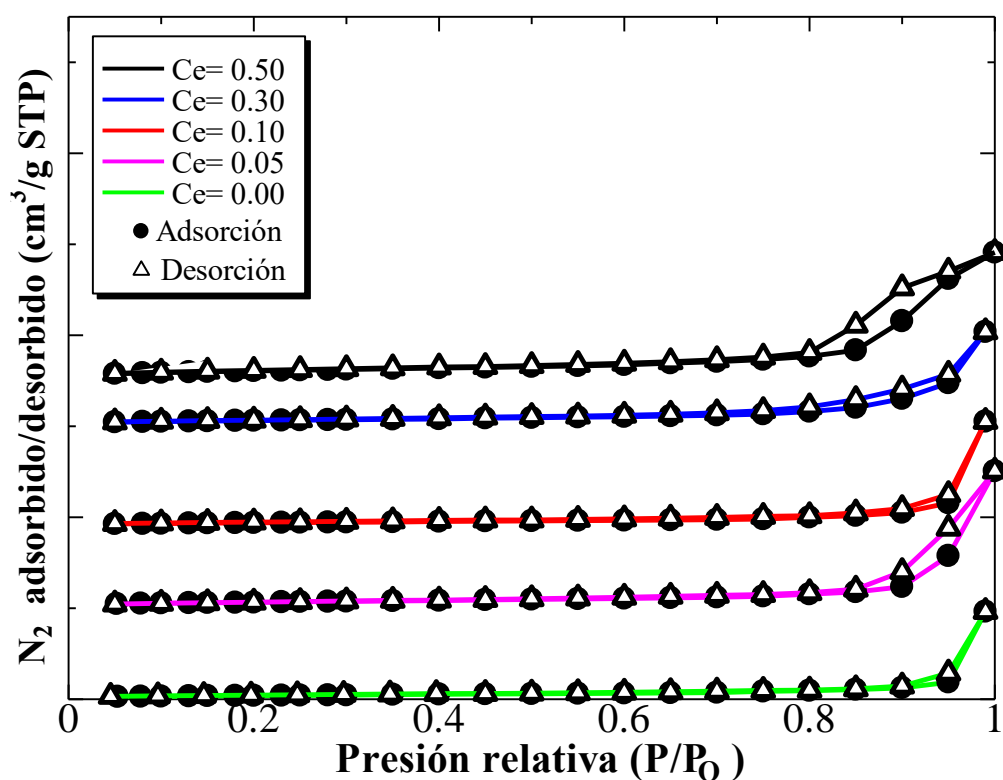


Figura 19. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores dopados.

El área superficial se encuentra entre rango de área superficial entre 14-39 m²g⁻¹, además, las muestras presentaron un volumen promedio de poro de 0.15-0.23 cm³ g⁻¹ los cuales pueden ser comparados con catalizadores de trabajos previos [140,163,175,178]. El tamaño de éstos mesoporos pueden ser demostrados en la Figura 20, en la cual puede observarse que todos los catalizadores presentan una distribución de tamaño de poro a 130 Å lo que indica la reproducibilidad de la síntesis por el método hidrotermal a pesar de contenido de Ce añadido.

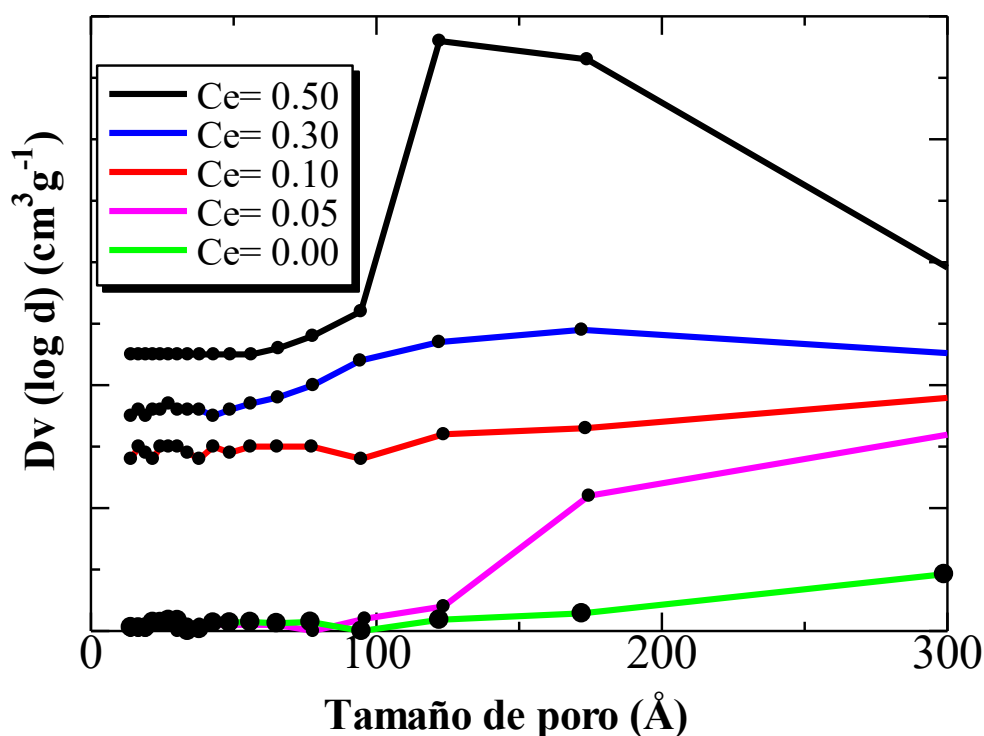


Figura 20. Distribución del tamaño de poro para los catalizadores dopados.

4.4.2. Catalizadores impregnados

El área superficial y el volumen promedio de poro se muestran a continuación en la Tabla 9. Como se puede observar el área superficial de las muestras es inversamente proporcional al contenido del Ce impregnado en la superficie de los catalizadores. Este comportamiento puede estar relacionado con el bloqueo de los poros de la perovskita LaMnO_3 [122], es por esa razón que cuanto más es la cantidad de Ce añadida, menor es el área superficial. Esta disminución en el área superficial puede impactar negativamente a los catalizadores. De estos resultados podemos resaltar que la adición de un impregnante en exceso en un soporte catalítico, inhibe el aumento del área superficial y al mismo tiempo, el volumen promedio de poro tiende a decaer por la misma razón del exceso de Ce presente en el soporte [175].

En comparación, la diferencia del área superficial entre las muestras dopadas e impregnadas se atribuye a la sinterización y/o incremento del tamaño de partículas del CeO_x observado y discutido previamente para los catalizadores con Ce impregnado.

Tabla 9. Propiedades texturales de los catalizadores impregnados.

Catalizador	Área superficial (m ² *g ⁻¹) ^b	Volumen promedio de poro (cm ³ *g ⁻¹) ^b
CI= 0.00	14.23	0.15
CI= 0.05	14.21	0.17
CI= 0.10	13.83	0.19
CI= 0.30	10.91	0.13
CI= 0.50	9.56	0.11

De la misma manera, en la Figura 21 se muestran las isotermas de adsorción-desorción para las muestras impregnadas. Estos resultados demostraron que no existe la presencia de histéresis, ya que la isoterma de adsorción como desorción ocurrieron de manera similar, por lo tanto, no generaron el ciclo de histéresis. Este comportamiento puede atribuirse debido al exceso del óxido de Ce en la superficie, al mismo tiempo, se puede corroborar con la disminución del área superficial observado en la Tabla 9, este comportamiento se ha observado en trabajos previos [122].

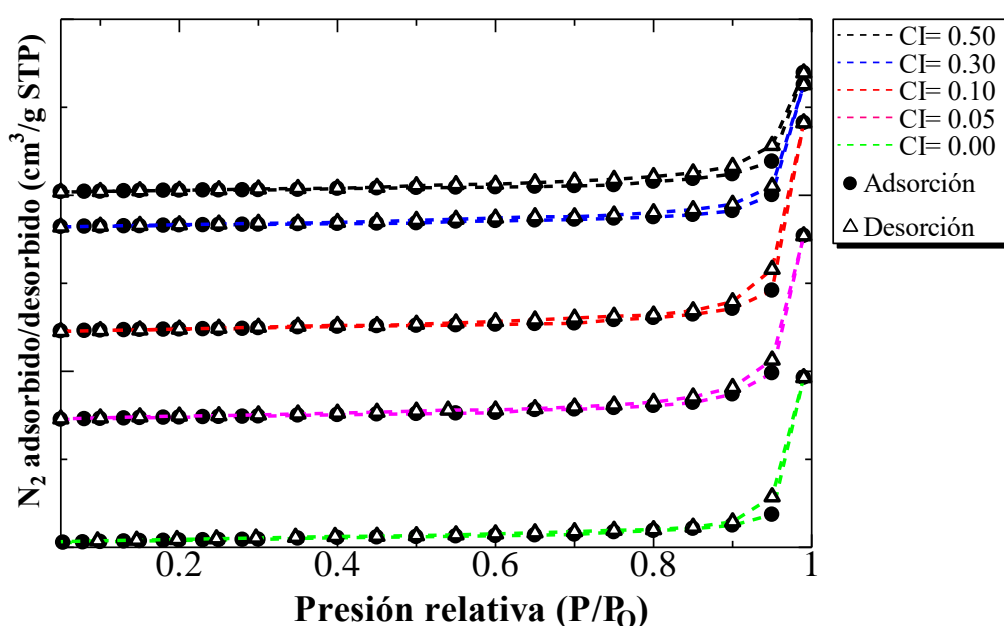


Figura 21. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores impregnados.

Por otro lado, el volumen promedio de poro para los catalizadores impregnados se encuentra en los rangos de 0.11-0.17 cm³*g⁻¹ esto confirma la sinterización de las especies de CeO_x en la superficie, además de incrementar el tamaño de partícula contribuye al decremento del área superficial o el bloqueo de la

porosidad. A partir de la comparación de ambos tipos de catalizadores, se concluye que el Ce dentro de éstos catalizadores no tiene influencia en las propiedades texturales obtenidas por el método hidrotermal, sin embargo, ejercen un efecto en la forma en la que se presente, ya sea dopadas o impregnadas.

Por último, en la Figura 22, se demuestra el tamaño de poro promedio de los catalizadores sintetizados, sin embargo, estos no presentan un tamaño de poro establecido, esto confirma la presencia de aglomerados que bloquean los porosos que presenta la perovskita, esto debido al CeO_x formado en la superficie de los catalizadores.

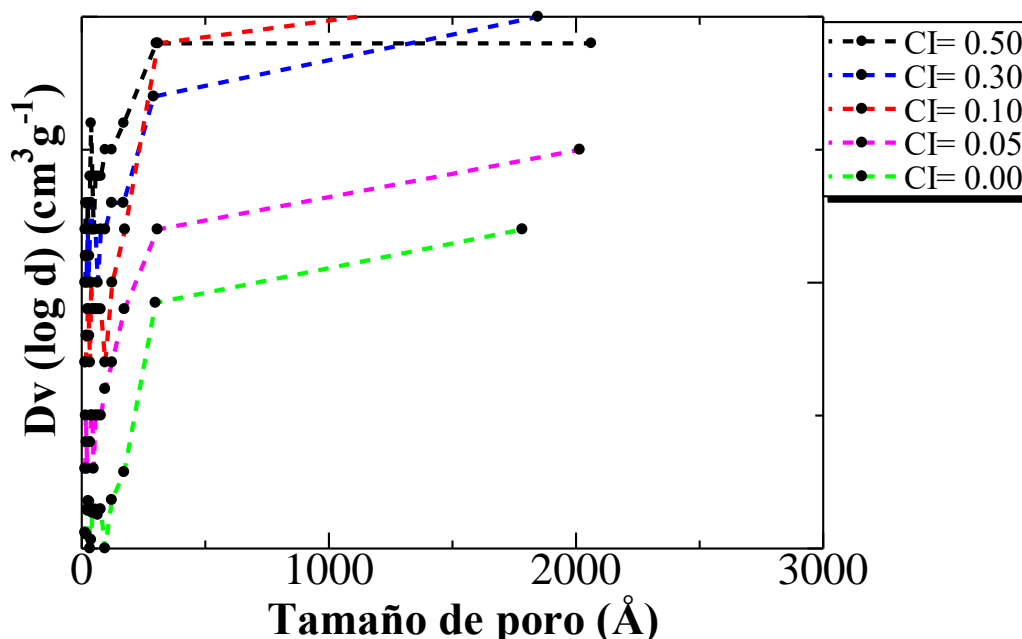


Figura 22. Distribución del tamaño de poro de los catalizadores impregnados.

4.5. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Como se observó en las secciones anteriores de las técnicas de DRX y MEB-EDS, existen diferencias considerables en las especies de Ce tanto en los catalizadores dopados como en las impregnados. Con el objetivo de identificar las especies presentes, se procedió a realizar la caracterización de dichas especies de Ce mediante la técnica de XPS. Previo a los análisis de alta resolución de XPS, se procedió a realizar un espectro general para observar los posibles elementos químicos presentes en las muestras.

La Figura 23 presenta un comparativo de los espectros generales para los catalizadores dopados, esta Figura presenta el catalizador identificado como Ce= 0.00 (LaMnO_3) Ce= 0.05 y Ce= 0.30. En primera estancia, podemos observar en todos los catalizadores, la presencia de carbono (C 1s) localizado a 284.6 eV lo cual es un elemento comúnmente utilizado como referencia de los espectros [134]. Posteriormente encontramos los picos de O 1s, Mn 2p, La 3d,

ubicados a 528.9 y 530.7 eV, 642.7 y 641.2 eV y 833.9 y 850.7 eV, respectivamente [112,134, 151,177]. Es importante mencionar que el catalizador Ce= 0.00 no se observa la señal correspondiente al Ce como se esperaba en comparación con los espectros generales de las muestras Ce=0.05 y 0.30, en los cuales, si se observa claramente las señales de Ce, independientemente de la concentración agregada de esta especie. Lo anterior confirma que una parte de Ce se localiza en la superficie independientemente de la incorporación del Ce en la estructura LaMnO_3 .

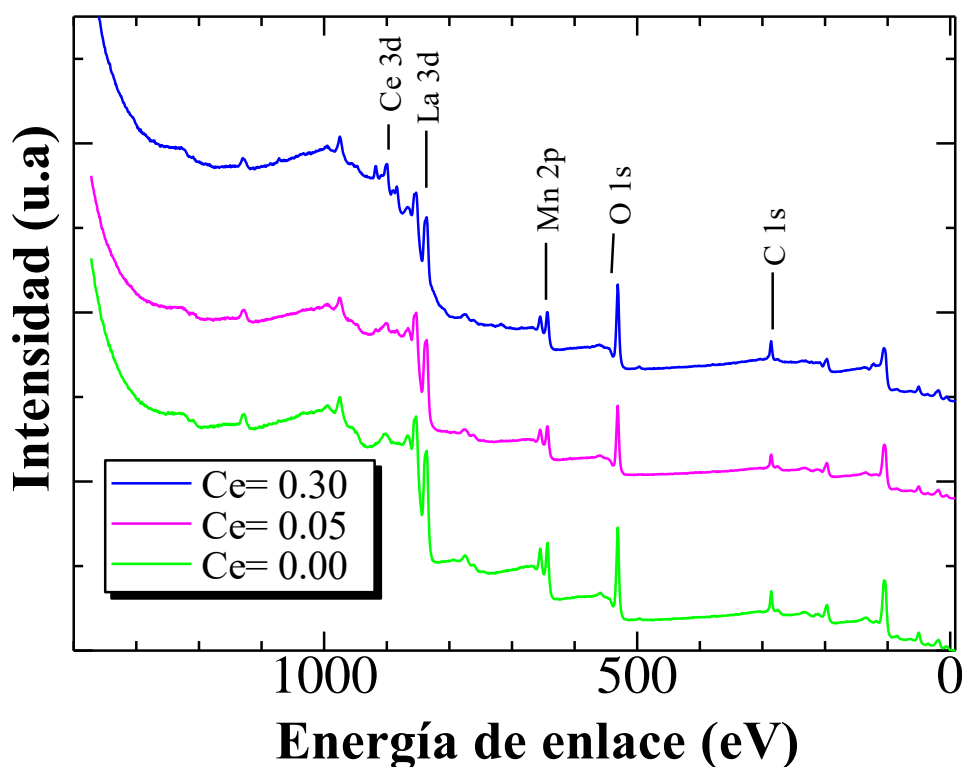


Figura 23. Espectro general de XPS de los catalizadores dopados.

Adicionalmente la Figura 24 presenta los resultados obtenidos por esta técnica de XPS en los catalizadores impregnados con el fin de confirmar lo observado en EDS acerca de la presencia principalmente de Ce. En comparación con las muestras dopadas, las intensidades de los picos atribuidos a Mn 2p, La 3d y O 1s presentan una disminución en intensidad, atribuido al incremento de Ce superficial producto de la impregnación. Este comportamiento se discutirá con mayor profundidad en la Sección 4.5.1.

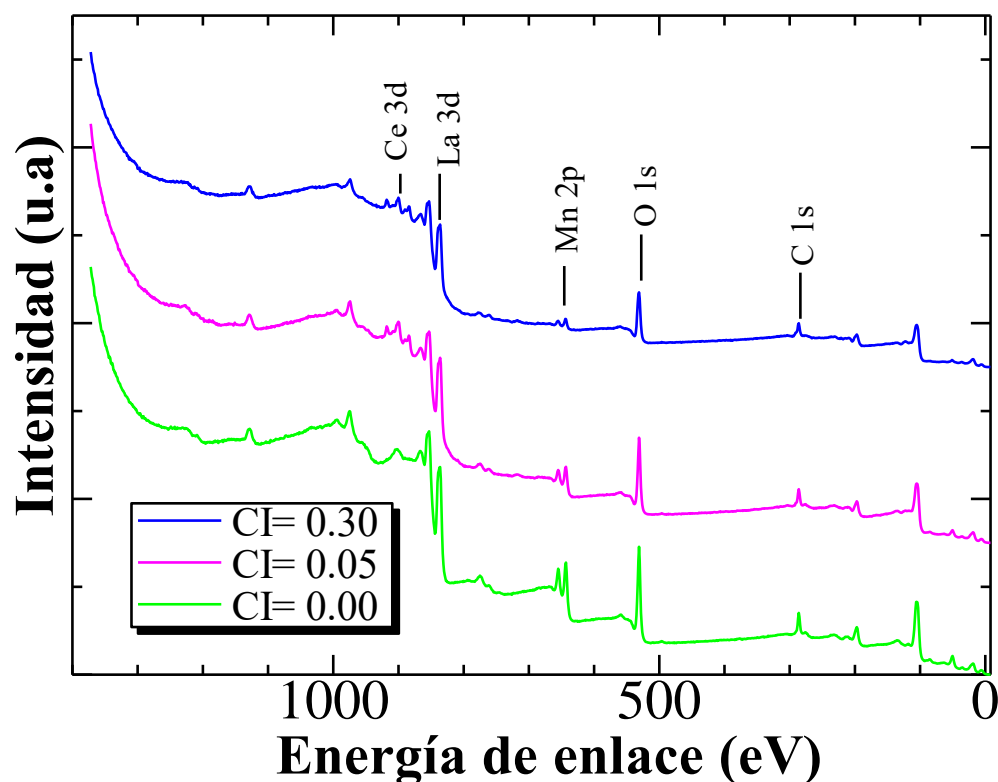


Figura 24. Espectro general de XPS de los catalizadores impregnados.

Adicional a los espectros generales de XPS, se añade la Tabla 10, en la cual están especificadas el análisis cuantitativo obtenidos mediante la técnica de XPS y, además, las relaciones de Ce/Mn y O/Mn obtenidas por dicha técnica. Tal como se muestra, en comparación con la técnica de EDS, la relación de O/Mn para el catalizador Ce=0.00 son muy diferentes entre sí, sin embargo, debemos tener en cuenta que ambas técnicas son superficiales y que cada una de ellas tiene un uso específico, aun así, nos han proporcionado información interesante, por ejemplo, podemos apreciar que para ambas técnicas el aumento de la relación en Ce/Mn es proporcional a la adición del Ce, además, el oxígeno podría presentar una tendencia similar para algunas muestras para la técnica de EDS, sin embargo, en los resultados de XPS se aprecia que la relación de O/Mn incrementa en función de la adición de Ce, esto puede ser atribuido a la formación del CeO_x en la superficie de los catalizadores, tal como se ha confirmado en la Figura 9 y 12 para los catalizadores dopados e impregnados respectivamente.

Tabla 10. Análisis cuantitativo para los catalizadores representativos.

Catalizador	XPS					Relación experimental (Ce/Mn)	Relación experimental (O/Mn)
	La (%)	Mn (%)	O (%)	Ce (%)	C (%)		
Ce= 0.00	41.60	21.70	26.20	0.00	10.50	0.00	4.14
Ce= 0.05	41.20	15.40	24.10	10.60	8.70	0.26	4.10
Ce= 0.30	30.60	15.60	26.20	16.40	11.20	0.41	5.76
Cl= 0.05	38.10	12.90	24.60	14.60	9.80	0.44	6.54
Cl= 0.30	44.00	6.10	25.10	13.10	11.70	0.84	14.13

Con el objetivo de identificar los estados de oxidación de cada elemento presente en superficie observado en las Figuras. 23 y 24, se realizaron análisis de XPS de alta resolución para las especies O 1s, Mn 2p y Ce 3d, los cuales son discutidos en la siguiente sección 6.5.1.

4.5.1. Catalizadores dopados e impregnados

La Figura 25, presenta los espectros obtenidos de los catalizadores dopados más representativos. En particular, la Figura 25, muestra los espectros obtenidos en la región de O 1s donde se observan claramente dos picos localizados en 528.9 y 530.7 eV para los catalizadores Ce=0.00. El primer pico observado es atribuido al oxígeno de la red cristalina *lattice* (O_{lat}) mientras que el segundo es atribuido al oxígeno adsorbido (O_{ads}) [133,134,179]. No existe una diferencia considerable entre las muestras Ce=0.00 y 0.05 en el pico localizado a 528.9 eV, sin embargo, cuando Ce≥0.30 se observa un ligero decremento a menores energías de enlace, esto podría ser atribuido a la formación del CeO_x observado en la Figura 9, en donde el oxígeno de la red de CeO_x contribuye a la identificación de O_{lat}. Adicionalmente, el pico localizado a 530.7 eV muestra una ligera tendencia hacia altas energías de enlace en función del contenido de Ce hasta alcanzar 531.1 eV cuando Ce=0.30. Los valores a 530.7 eV pueden deberse a las vacancias superficiales de oxígeno, mientras que la tendencia de aumento en la energía de enlace corresponde a las especies de oxígeno quimisorbido tales como O₂⁻, O₂²⁻, OH⁻ o CO₃²⁻ [112,134,180].

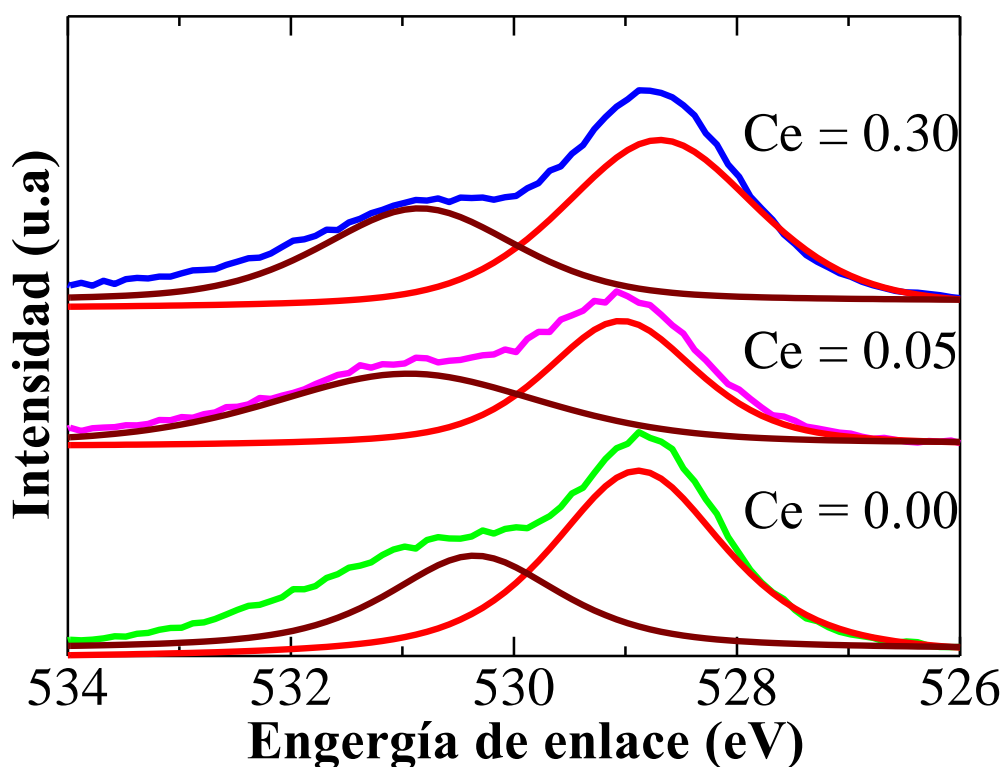


Figura 25. Espectros de XPS en alta resolución de los catalizadores dopados en la región del O 1s.

Del mismo modo, se presentan los espectros obtenidos en la región O 1s para los catalizadores impregnados en la Figura 26. Estos espectros presentan picos a 528.9 y 530.7 eV atribuidos al O_{lat} y O_{ads} respectivamente. La información proporcionada por los espectros cuando $Cl=0.30$, se aprecia la disminución de la intensidad en el pico atribuido al O_{lat} , esto es atribuido principalmente a la presencia del O_{ads} . Este comportamiento es atribuido principalmente a la presencia del CeO_2 observado en los catalizadores impregnados, ya que como se sabe, el CeO_2 es un almacenador de oxígeno; esto debido a la facilidad para reducir las especies de Ce^{4+} a Ce^{3+} [179], lo que conlleva a la formación de vacancias y almacenamiento de oxígeno adsorbido en la superficie del catalizador. Los resultados de las especies de Ce^{4+} predominantes en la superficie de los catalizadores impregnados pueden corroborarse en la Figura 12 con la formación del CeO_2 en los catalizadores impregnados. Para este caso, la formación del O_{ads} superficial promovido por el CeO_2 , podría favorecer la actividad catalítica de los catalizadores impregnados ya que conducción iónica de oxígeno es promovida por las vacancias de oxígeno observadas por la formación de CeO_2 .

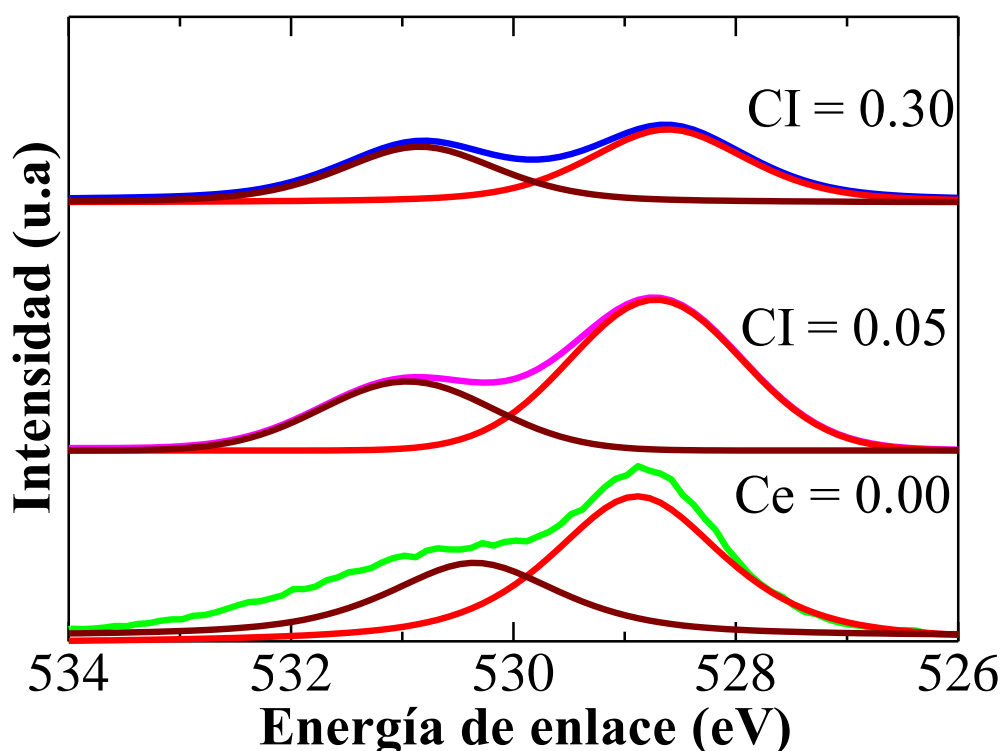


Figura 26. Espectros de XPS en alta resolución de los catalizadores impregnados en la región del O 1s.

Por otro lado, la Figura 27 presenta los espectros observados para el Mn 2p en el cual pueden observarse picos definidos en 641.2 eV y 642.7 eV, atribuidos al Mn^{3+} (Mn^{2+}) y Mn^{4+} respectivamente [112,134,177]. Cuando $\text{Ce}=0.05$, el decremento en la intensidad del pico localizado a 642.7 comienza a incrementarse ocasionando una disminución en el pico 641.2, lo que indica la formación de las especies de Mn^{4+} y la disminución de las especies de Mn^{3+} respectivamente a comparación cuando $\text{Ce}=0.00$ donde las especies de Mn^{3+} son predominantes. Como se aprecia en la Figura 27, los espectros presentan un incremento en la intensidad de las especies de Mn^{4+} esto es atribuido a la formación del Ce_2O_3 observado en la Figura 9, además, la formación del Mn^{4+} trae consigo la formación de vacancias de oxígeno por tal razón se aprecia un incremento el pico localizado a 528.9 para los catalizadores $\text{Ce}=0.30$ (véase en la Figura 25), por lo tanto, observamos una disminución en el pico a 642.7 para el catalizador $\text{Ce}=0.00$ ya que éste catalizador contribuye principalmente a las especies de Mn^{3+} .

De igual manera, en la Figura 28, se muestran los espectros obtenidos para los catalizadores impregnados, los cuales presentaron dos picos principales a 641.2 eV atribuidos al Mn^{3+} (Mn^{2+}) y 642.7 eV correspondiente al Mn^{4+} . Tal como puede apreciarse, al aumentar la concentración del Ce, las especies de Mn^{3+} ($\text{Ce}=0.00$) comienzan a disminuir en función de ésta, tal como puede apreciarse en la Figura 28. Este comportamiento está atribuido a las especies de Mn^{4+} predominantes para los catalizadores impregnados, que en función de la concentración de Ce comienzan a aumentar en las especies de Mn^{4+} , esto es característico debido a la formación del CeO_2 en la superficie de los catalizadores (véase en la Figura

12). Además, las especies de Mn^{4+} funge como formador de las vacancias de oxígeno [179]. Además, esta hipótesis puede corroborarse con los espectros obtenidos para O 1s de los catalizadores impregnados, donde la formación de especies de O_{ads} y Mn^{4+} son directamente proporcional a la cantidad de Ce añadido en los catalizadores impregnados, lo que confirma el aumento en el pico localizado a 530.7 eV atribuido al O_{ads} de las muestras impregnadas.

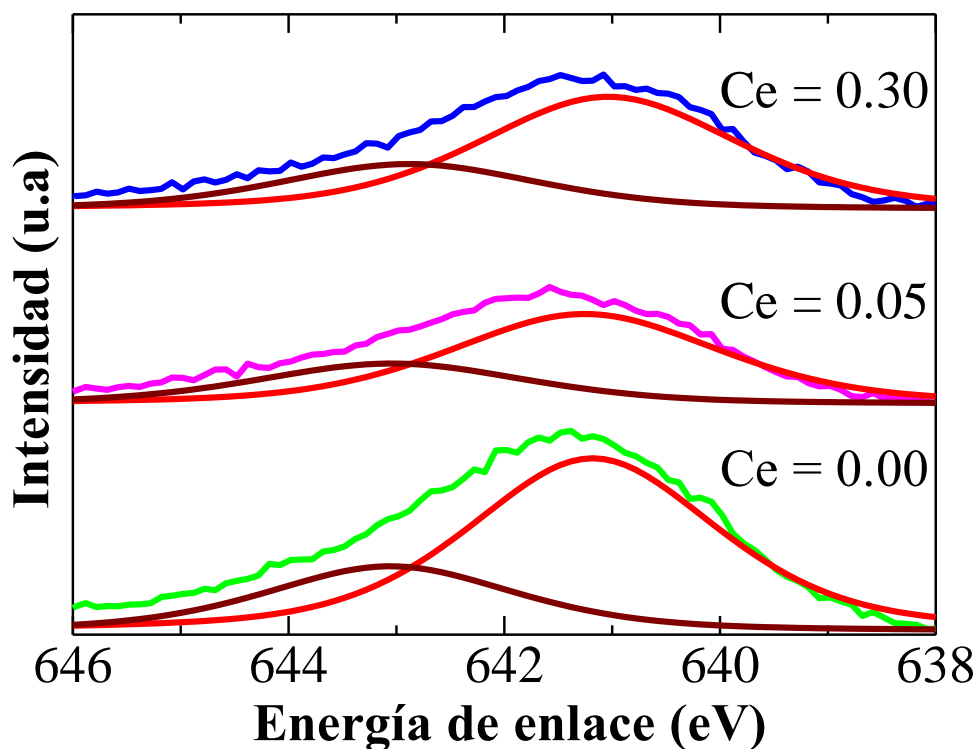


Figura 27. Espectros de XPS en alta resolución de los catalizadores dopados en la región Mn 2p.

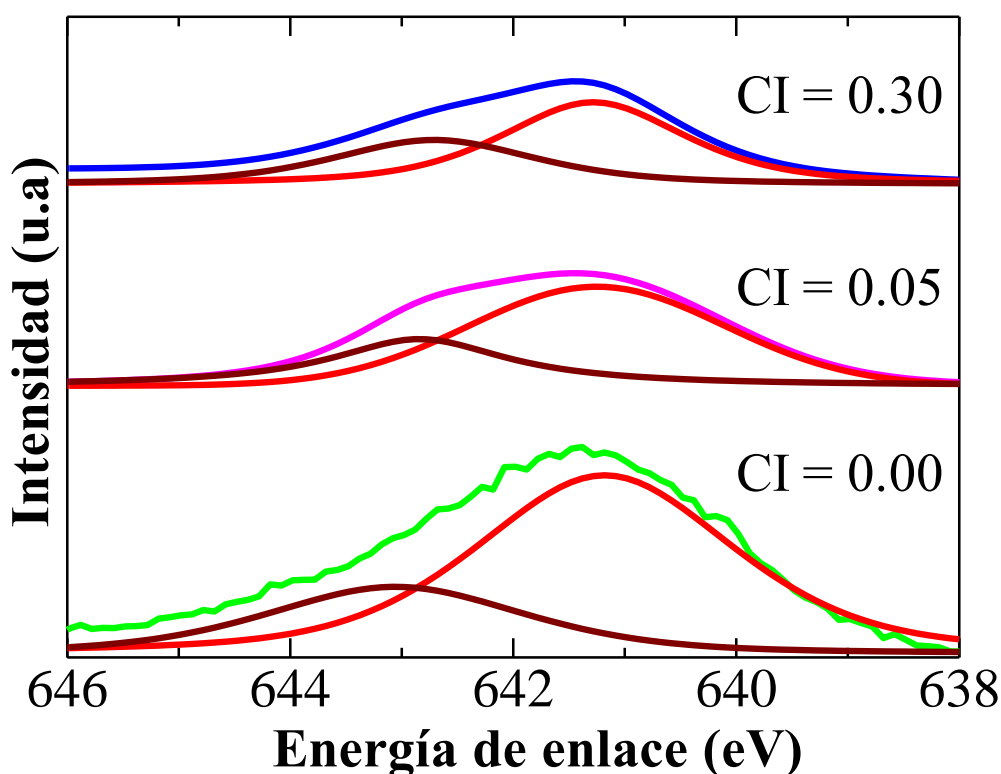


Figura 28. Espectros de XPS en alta resolución de los catalizadores impregnados en la región Mn 2p.

A pesar de que para los espectros del Ce 3d es difícil identificar correctamente cada uno de los picos debido a los diferentes estados de oxidación que presenta, los espectros del Ce 3d son presentados en la Figura 29 y Figura 30 para los catalizadores dopados e impregnados respectivamente. Tal como puede apreciarse en estas Figuras, cuando Ce=0.00 se confirma la ausencia de Ce como se esperaba. Por otro lado, cuando la incorporación o impregnación del Ce comienza (Ce=0.05 y CI=0.05) ocho picos comienzan a presentarse. De acuerdo a la literatura existente [112,134], estos picos están clasificados como u o v y están asociados con el espín de los electrones $3d^{3/2}$ y $3d^{5/2}$ respectivamente.

Con el fin de identificar los estados de oxidación del Ce, los picos fueron etiquetados como v (915.98 eV), v_1 (910.85 eV), v_3 (900.38 eV) y u (897.27 eV), u_1 (887.68 eV), u_3 (881.22 eV) los cuales están asociados al Ce^{4+} , mientras que aquellos picos etiquetados como v_2 (905.81 eV) y u_2 (884.03 eV) están asociados con Ce^{3+} [179,180].

Tal como podemos observar en la Figura 29 en los espectros obtenidos para los catalizadores dopados, la aparición de los espectros de Ce no es observado para la estructura de la perovskita Ce=0.00 tal como se esperaba. Por otro lado, cuando Ce=0.05 los espectros característicos de Ce son observados con bajas intensidades, esto se debe a la adición de Ce en la estructura de la perovskita. Como se aprecia en la Figura 29, algunos picos localizados comienzan a formarse con la adición de Ce, sin embargo, podemos observar que a simple

vista que las especies de Ce^{4+} predominan para la muestra $\text{Ce}=0.05$, es decir, si observamos los picos etiquetados v_2 (905.81 eV) y u_2 (884.03 eV) atribuidos a las especies de Ce^{3+} , se aprecia que sus intensidades son muy pequeñas en comparación con los demás. Además, concuerda con los resultados mostrados previamente ya que los picos atribuidos al O_{ads} presentan mayor intensidad para el catalizador $\text{Ce}=0.05$ lo que podría indicar que el O_{ads} podría estar favorecido por la predominancia de Ce^{4+} . Por otro lado, cuando $\text{Ce}=0.30$, se aprecian los picos con mayor intensidad y formados claramente, lo que podría confirmar que a mayor cantidad de Ce la intensidad de los picos será mayor, tal como se esperaba. En comparación con los catalizadores $\text{Ce}=0.05$, los picos etiquetados v_2 (905.81 eV) y u_2 (884.03 eV) presentan mayor intensidad y anchura en comparación a los otros, lo que podría indicar la predominancia de las especies de Ce^{3+} lo cual podría confirmar los resultados presentados en la Figura 9 donde la formación del Ce_2O_3 contribuye a la formación de especies de Ce^{3+} .

Por otro lado, en la Figura 30, se aprecian los espectros de los catalizadores impregnados. De la misma manera en el catalizador $\text{Cl}=0.00$ no se observa la presencia del Ce esto es tal como se esperaba. Por otro lado, cuando $\text{Cl}=0.05$, las intensidades de los picos característicos del Ce^{4+} o Ce^{3+} aparecen con mucha intensidad, esto es de esperarse ya que se agrega el Ce directamente en la superficie del catalizador, a diferencia de la muestra $\text{Ce}=0.05$ los picos del espectro del Ce no se presentan con mucha intensidad, esto se atribuye a que el Ce es segregado debido al límite de solubilidad del Ce en la LaMnO_3 . Para estos catalizadores, ambos espectros ($\text{Ce}=0.05$ y 0.30) muestran picos intensos, sin embargo, los picos se vuelven más intensos con la adición del Ce. Adicionalmente, las intensidades para las especies de Ce^{4+} parecen ser muy fuertes lo cual podría corroborar la presencia de éstas especies lo que concuerda con los difractogramas presentados en la Figura 12 donde se presenta la formación del CeO_2 que contribuye a la formación de especies del Ce^{4+} . Lo que, a su vez, concuerda con los espectros obtenidos para O 1s de los catalizadores impregnados donde los picos más intensos fueron aquellos localizados en 530.7 eV que coinciden con la presencia predominante de las especies Ce^{4+} (véase en la Figura 26) [179-181].

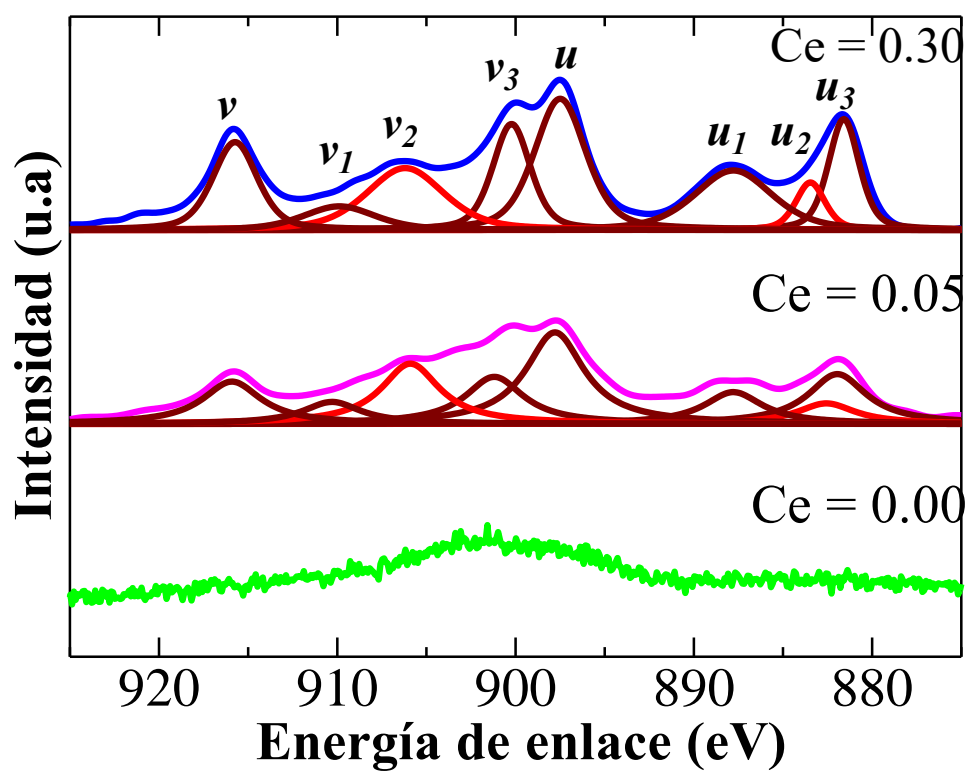


Figura 29. Espectros de XPS en alta resolución de los catalizadores dopados en la región de Ce 3d.

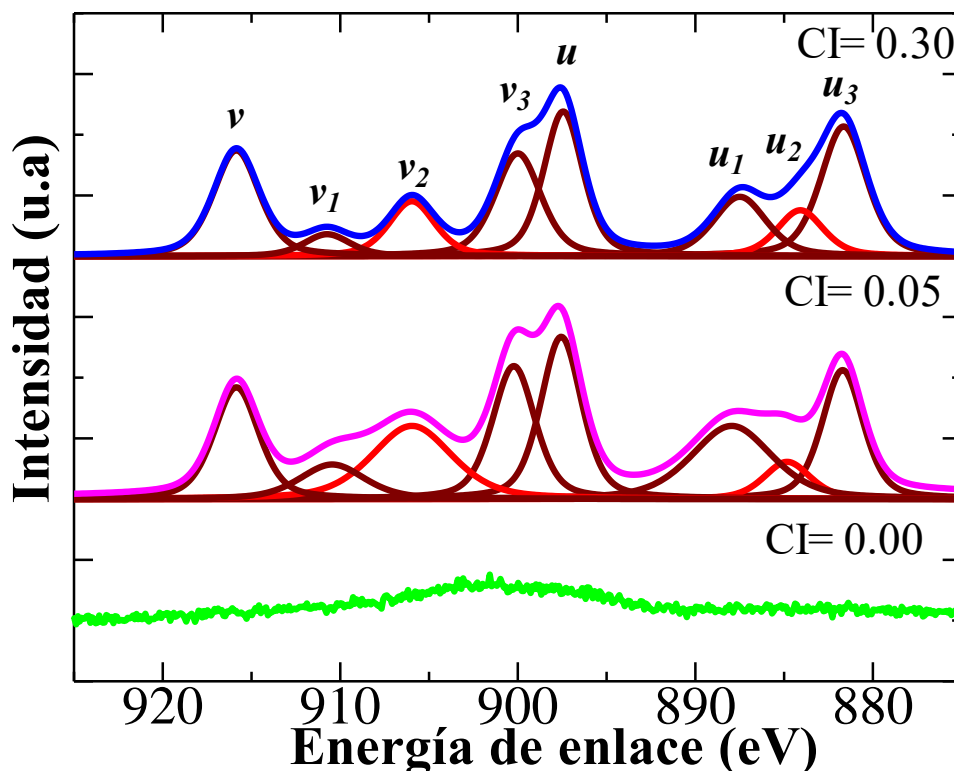


Figura 30. Espectros de XPS en alta resolución de los catalizadores impregnados en la región de Ce 3d.

Además de los espectros de alta resolución obtenidos en las diferentes regiones, en la Tabla 11 se presenta la relación de las especies O_{ads}/O_{lat} , Mn^{4+}/Mn^{3+} , y Ce^{3+}/Ce^{4+} , las cuales fueron identificadas anteriormente mediante la técnica de XPS.

Para los catalizadores sintetizados en el presente trabajo, está claro que las vacancias de oxígeno superficiales están presentes en las muestras de $Ce=0.00$ atribuidas a las especies de Mn^{4+} en el catalizador. A pesar de ello, es importante mencionar como el contenido de Mn^{4+} aumenta en función del contenido de Ce agregado para las muestras dopadas, este comportamiento se puede deber a la formación de la fase de CeO_x identificada en la Figura 9 (DRX).

Como se aprecia en la Tabla 11, cuando se incrementa el Ce en la estructura perovskita la relación de O_{ads}/O_{lat} se incrementa desde $Ce=0.0$ a $Ce=0.05$ lo cual es característica de las propiedades del Ce, sin embargo incrementando el contenido de Ce hasta $Ce=0.30$ se observa una disminución en dicha relación, lo cual se atribuye a un incremento de la presencia de O_{lat} promovido por la formación CeO_x observado en la Figura 9, lo cual concuerda con el incremento observado en la formación de Ce^{4+} ó Mn^{4+} . Por otro lado, en los catalizadores impregnados, ésta misma relación de oxígeno incrementa con la adición de Ce.

Esto es atribuido a la capacidad de almacenamiento de O por parte de Ce superficial y a la formación de CeO_2 identificado en la Figura 12; sin embargo, este efecto se ve muy reducido en la muestra identificada como $\text{Cl}=0.05$ atribuido a una mayor dispersión del metal en superficie. La incorporación de Ce en la estructura perovskita promueve la capacidad de almacenamiento de oxígeno una propiedad característica provocada por los estados de oxidación del $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, además de otros efectos similares promovidos el par $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ [152,175]. Por otro lado, en los catalizadores impregnados, el óxido de cerio interactúa con el medio como un conductor iónico de oxígeno provocando la habilidad espontánea de la formación de vacancias de oxígeno sobre la superficie del catalizador a partir de la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} y a su vez, a altas presiones parciales de oxígeno pueden rellenarse éstas vacancias de oxígeno, lo que promueve la capacidad de almacenamiento de oxígeno observada principalmente por la formación del CeO_2 [179,182]. En este punto es muy relevante identificar las diferentes especies de Ce que se encuentran tanto en los catalizadores dopados como en los impregnados. Las especies de Ce predominantes en los catalizadores dopados promueven la formación de Ce_2O_3 como se identificó en la Figura 9 (DRX), esta fase contribuye a la presencia de Ce^{3+} y O_{lat} , por eso la relación de $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{lat}}$ se ve reducida cuando $\text{Ce}=0.30$. Por otro lado, los catalizadores impregnados presentaron la formación de CeO_2 principalmente como producto de la impregnación del Ce, esto lleva de la mano una clara reducción en la relación $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ en el catalizador identificado como $\text{Cl}=0.30$. La presencia de Ce^{4+} como CeO_2 impregnado en la superficie conduce a la formación de especies del tipo Mn^{4+} como se puede observar en la relación $\text{M}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ para el catalizador $\text{Cl}=0.30$, como consecuencia de la presencia de especies oxidadas de Ce y Mn existe un incremento en la formación de O_{ads} favoreciendo la relación $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{lat}}$ observada en este catalizador $\text{Cl}=0.30$. De la misma manera, los XPS de Mn 2p, revelan información relevante que pueden conducir a resultados favorables a la actividad catalítica. Como se puede observar en la Tabla 11, al incorporar Ce en el sitio A de la perovskita puede provocar una disminución en las vacancias catiónicas, sin embargo, la formación de Ce_2O_3 conduce a un aumento de la relación $\text{M}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ como se discutió anteriormente [156]. Por otro lado, en los catalizadores impregnados, se observa que una tendencia significativa hacia el incremento en la relación $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ en función del contenido de Ce lo cual es atribuido principalmente a la interacción del CeO_2 con el MnO_x presente en la estructura de la perovskita [179].

Tabla 11. Propiedades superficiales de los catalizadores representativos obtenidos mediante la técnica XPS.

Muestra	XPS		
	(Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺)	(O _{ads} /O _{lat})	(Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺)
Ce= 0.00	—	0.45	0.37
Ce= 0.05	0.28	0.90	0.45
Ce= 0.30	0.32	0.56	0.52
Cl= 0.05	0.24	0.45	0.49
Cl= 0.30	0.18	0.76	0.59

4.6. Reducción a temperatura programada (H₂-TPR).

4.6.1. Catalizadores dopados

Una vez identificadas las diferentes especies de Ce presentes en superficie mediante la técnica de XPS, es necesario realizar la confirmación mediante la evaluación de las propiedades redox de los catalizadores; para ello, una forma es evaluar la reducibilidad mediante la técnica de reducción a temperatura programada con hidrógeno (H₂-TPR). La propiedad redox de los catalizadores son las características superficiales clave para la catálisis oxidativa, especialmente, los óxidos mixtos de Ce-Mn presentan una sinergia que permite oxidar un sin número de contaminantes. Por tal motivo, en la presente sección se estudian éstas propiedades de manera cuantitativa mediante H₂-TPR. El consumo de hidrógeno en función de la temperatura se muestra en la Figura 31. La Figura 31, demuestra los resultados de los catalizadores dopados. En los catalizadores en donde no se agregó Ce identificados como Ce=0.00, se presentó un pico considerable a 437°C atribuido principalmente a la reducción de los óxidos de Mn, específicamente para la reducción del Mn⁴⁺ a Mn³⁺ (Mn²⁺) [134]. En el caso de los catalizadores dopados con Ce=0.05 presentaron un comportamiento similar atribuido a la baja concentración de Ce presente en el catalizador o bien a que el mismo no se encontraba presente en la superficie; sin embargo, al incrementar la concentración de Ce hasta Ce≥0.10, los catalizadores comenzaron a presentar un comportamiento diferente. En particular el catalizador identificado como Ce=0.10, presentaron los picos atribuidos a la reducción del Mn⁴⁺ a Mn³⁺ identificados en las muestras anteriores acompañados de picos adicionales a mayores temperaturas, específicamente a 500 y 560°C los cuales fueron asignados a la reducción del Ce⁴⁺ a Ce³⁺ [134]. La diferencia entre estos dos picos es que a 500°C el Ce⁴⁺ se encuentra en la superficie y, por el contrario, la reducción del Ce⁴⁺ a altas temperaturas ocurre en el Ce presente en la estructura de la perovskita. Estos resultados indican que la incorporación del Ce en la LaMnO₃ promueve las propiedades redox de los catalizadores, específicamente, cuando ocurre la formación de la fase de óxido de cerio a (Ce≥30). Adicionalmente es importante mencionar que la muestra identificada como Ce=0.30 presenta un pico considerable atribuido a la reducción de las

especies de Mn lo cual es un indicativo de la concentración superficial de especies de Mn y concuerda con las relaciones de Ce/Mn y O/Mn identificadas por EDS en la Tabla 6. Generalmente, estos resultados están asociados a la movilidad del oxígeno y a la facilidad de generación de sitios activos de los catalizadores.

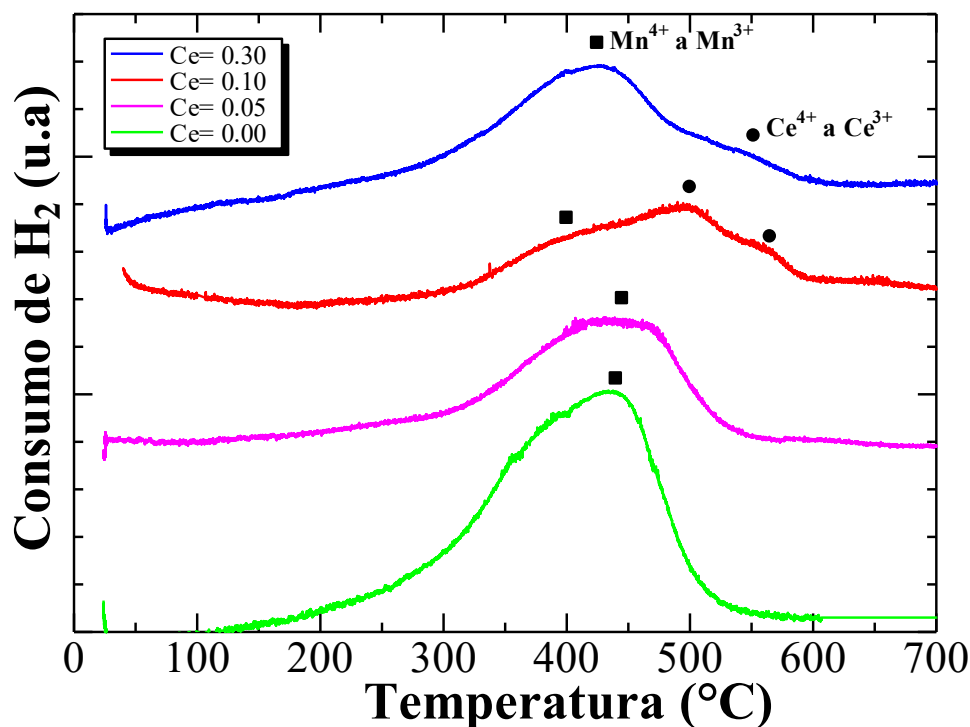


Figura 31. Perfiles de H₂-TPR de los catalizadores dopados.

Por otro lado, las muestras impregnadas muestran una señales similares y previamente discutidas atribuidas a la reducción de las especies de Mn⁴⁺; sin embargo, al incrementar el contenido de Ce, se incrementa el consumo de hidrógeno por parte de los catalizadores. Un punto muy importante a identificar en esta Figura 32 es el pico claramente identificado para la muestra CI=0.30 a 550°C atribuido a la reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ el cual presenta un mayor consumo de H₂ como se esperaba debido a la mayor concentración de CeO_x agregado en la superficie. Otro aspecto importante se encuentra en las diferencias entre los catalizadores dopados e impregnados a Ce ≥ 0.10, en donde se puede identificar una señal muy ligera y a menor temperatura en los catalizadores dopados, lo anterior se atribuye a dos posibles factores, por una lado la concentración de especies de Ce en superficie que es mayor en las muestras impregnadas y por otro lado, la diferencia entre las especies de Ce en cada catalizador ya que al estar presentes en las posiciones del La es factible y relativamente estable identificar la presencia de Ce³⁺ en estos catalizadores dopados, lo cual coincide con los resultados de Ce³⁺/Ce⁴⁺ identificados en la Tabla 11 obtenidos mediante la técnica de XPS.

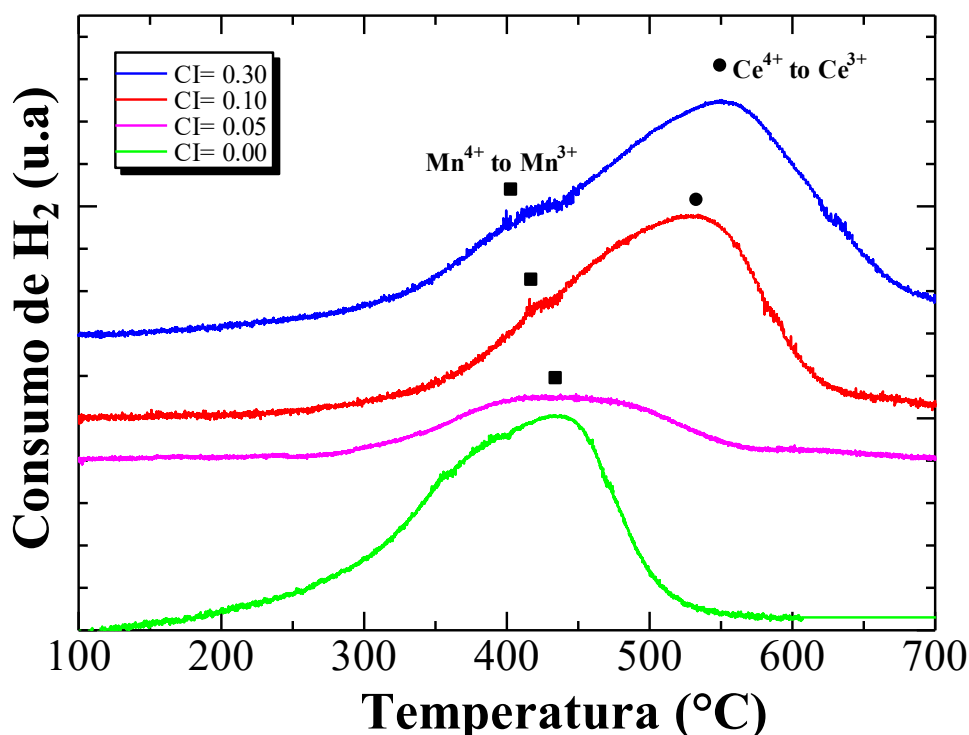


Figura 32. Perfiles de H₂-TPR de los catalizadores dopados.

4.7. Actividad catalítica en la reacción de oxidación de hollín

4.7.1. Actividad catalítica en la reacción de oxidación del hollín en atmósfera de 20% O₂/N₂ utilizando los catalizadores dopados.

La actividad catalítica de la reacción de oxidación de hollín bajo estas condiciones específicas de reacción se muestra en la Figura 33 para todos los catalizadores sintetizados en el presente trabajo. Esta Figura presenta el porcentaje de conversión hacia CO₂ producto de la oxidación del hollín. Todos los catalizadores mostraron una alta selectividad hacia CO₂ tanto en contacto íntimo como en ligero mostrado en las Figuras 33 y 34 respectivamente. Estas Figuras también muestran la oxidación con un material inerte tal como SiO₂ (sin reacción catalítica), de la misma manera, se realizó una prueba catalítica con 5% Pt/Al₂O₃ con el fin de confirmar la selectividad de los catalizadores hacia CO₂ identificando que la reacción llevada a cabo en contacto ligero con el material inerte de SiO₂ fue la única que presento una concentración considerable de CO.

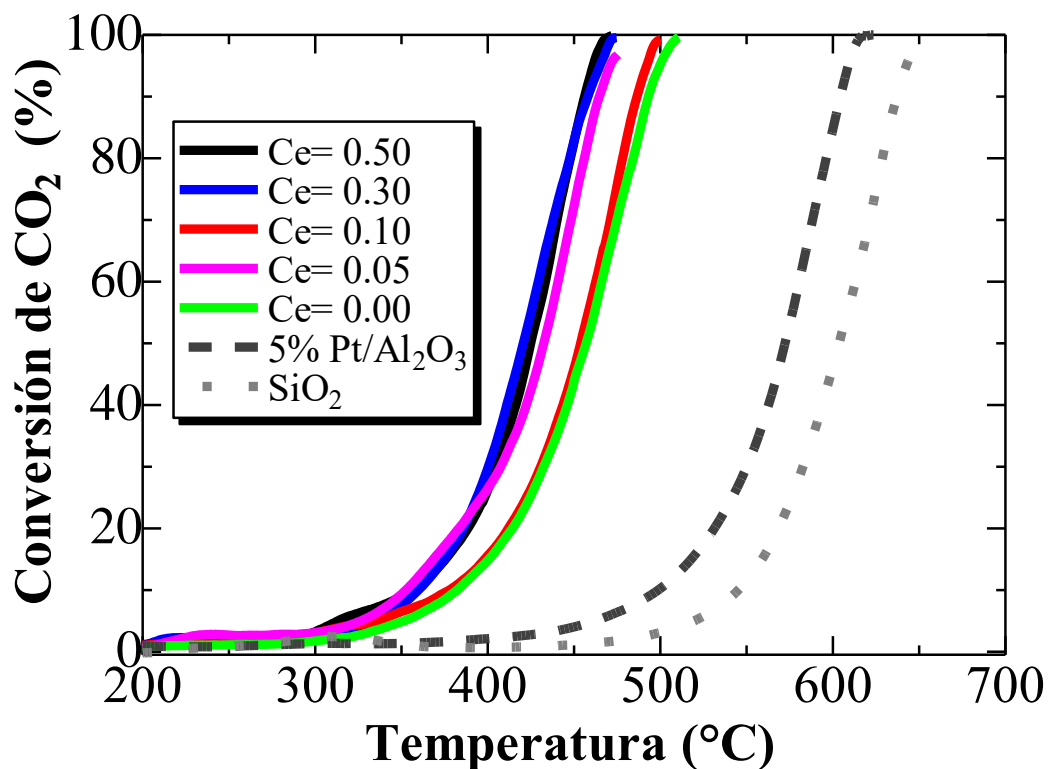


Figura 33. Conversión de CO_2 durante la reacción de oxidación de hollín en función de la temperatura en condiciones 20% O_2/N_2 en contacto íntimo de los catalizadores dopados.

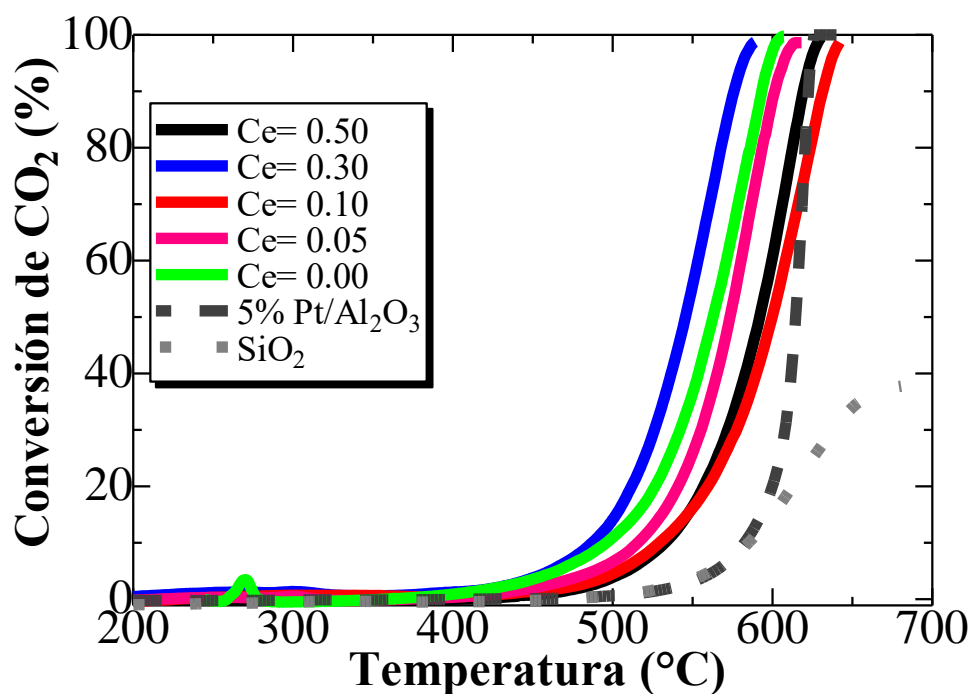


Figura 34. Conversión de CO_2 durante la reacción de oxidación de hollín en función de la temperatura en condiciones 20% O_2/N_2 en contacto ligero de los catalizadores dopados.

Bajo ambas condiciones, tanto contacto íntimo como ligero, los catalizadores Ce=0.30 mostraron una alta selectividad (>98%) hacia CO₂ tal como puede apreciarse en la Tabla 12, la muestra Ce=0.30 disminuye la temperatura de oxidación 10% (T₁₀), 50% (T₅₀) y 90% (T₉₀) en más de 200°C comparado con la reacción sin catalizador en contacto íntimo y más de 100°C para el contacto ligero. En base a los resultados observados en la Figura 33, con el fin de conocer las propiedades intrínsecas de los catalizadores se estudiará el contacto íntimo del catalizador identificado como Ce=0.30 debido a que presentó la mejor actividad catalítica.

Tabla 12. Actividad catalítica de hollín bajo condiciones atmosféricas.

Catalizador	Contacto íntimo			Contacto ligero			TOF (s ⁻¹)	TON (mmol CO ₂ /mmol of Ce)
	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)		
Ce= 0.00	382	457	494	496	563	593	-	-
Ce= 0.05	352	432	464	515	574	601	8.06	1.15E-03
Ce= 0.10	377	453	487	525	599	632	-	-
Ce= 0.30	339	409	440	487	545	576	1.53	2.18E-04
Ce= 0.50	352	432	465	533	592	619	1.14	1.63E-04
5% Pt/A₂O₃	500	562	604	581	616	623		
Hollín con SiO₂	555	610	640	581	650	-	-	-

Todos los catalizadores muestran resultados muy similares en comparación con otros catalizadores con estructura perovskita [116,178,183]. La Tabla 12 muestra TON_{Ce} y TOF_{Ce} calculados bajo la reacción de oxidación en condiciones isotérmicas a la temperatura de 10% de conversión (T₁₀) y presentados en la Figura 35, estos resultados indican claramente que la conversión a baja temperatura es principalmente promovida por las especies de Ce, sin embargo, al incrementar la temperatura como se observa en la Figura 33 por encima de la T₁₀ la movilidad del oxígeno juega un rol importante a considerar y para ello la contribución de las especies de Mn superficiales contribuyen a dicha movilidad del oxígeno. La Figura 33, muestra la alta conversión de hollín con un alto contenido de Ce esto es atribuido a la alta capacidad de almacenamiento de oxígeno del Ce en todos los catalizadores. De este modo, la muestra Ce=0.30 presentó la mejor actividad catalítica atribuida a la presencia de especies de Ce y las especies de Mn en la superficie antes mencionadas como fueron identificados anteriormente en la Tabla 6 mediante la técnica de MEB-EDS y posteriormente identificados en la H₂-TPR para las muestras dopadas (véase en la Figura 31)

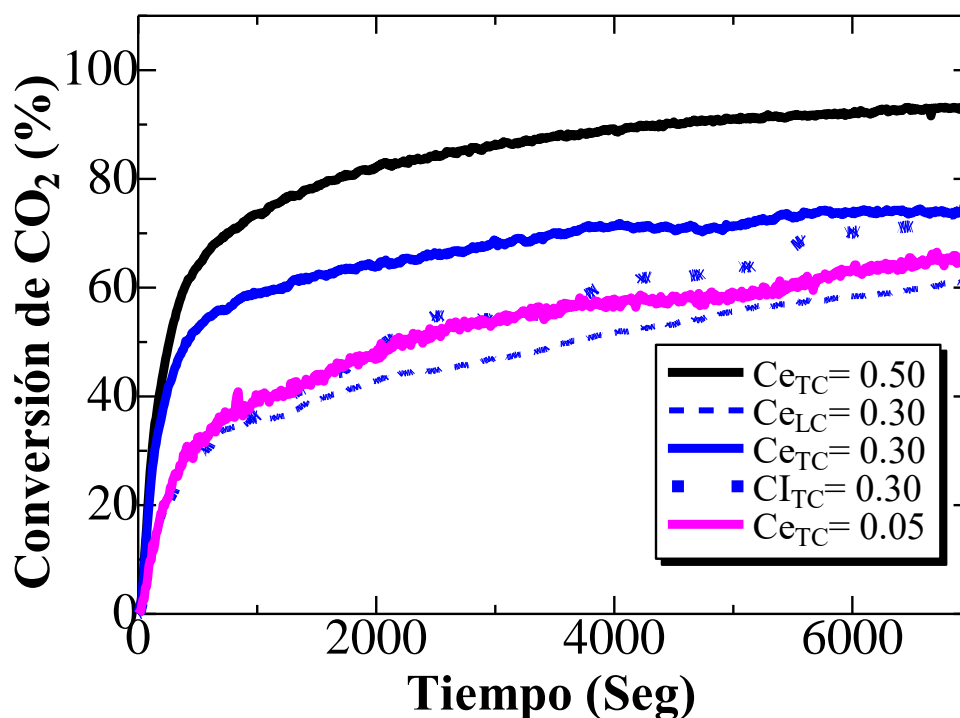


Figura 35. Isotermas de reacción catalítica de hollín a T_{10} .

Considerando los aspectos anteriores se procedió a elucidar el mecanismo de la reacción. Se sabe que la adsorción de oxígeno y subsecuente disociación del mismo es la clave para la reacción de oxidación del hollín a bajas temperaturas [184]. En este sentido, el Ce superficial juega un papel importante debido a su capacidad de almacenamiento y adsorción de oxígeno, tal como se observa en la Tabla 11 en la relación de O_{ads}/O_{lat} para $Ce=0.05$. Por otro lado, la fase formada de $CeO_x-LaMnO_3$ cuando $Ce=0.30$ resulta por un lado en un incremento del O_{lat} en la relación O_{ads}/O_{lat} atribuido a los enlaces de la nueva fase CeO_x identificada por DRX; mientras que por el otro lado también resulta en la formación de vacancias de oxígeno o vacancias catiónicas lo cual lleva al incremento de las especies de Ce^{3+} y Mn^{4+} [134]. Usualmente esta reacción de oxidación del hollín se lleva a cabo mediante el mecanismo de Mars-Van Krevelen donde el oxígeno *lattice* (O_{lat}) se transfiere de las subcapas hacia el hollín [185] formando vacancias de oxígeno. Estas vacancias pueden ser regeneradas por diferentes mecanismos tales como la quimisorción de O_2 , difusión superficial o la difusión de oxígeno *bulk* [129].

El catalizador que presentó mejor actividad en la reacción de oxidación del hollín como se observa en la Figura 33 fue aquel identificado como $Ce=0.30$, este comportamiento es atribuido a la interacción entre las especies de Ce^{3+} y Mn^{4+} presentes en las dos fases de CeO_x y $LaMnO_3$ ya que las especies de Ce^{3+} transfieren electrones hacia las especies de Mn^{4+} generando el proceso de reducción hacia Mn^{3+} y la oxidación del Ce^{4+} . El proceso de oxidación del Ce^{4+} induce a la generación de oxígeno adsorbido superficial esto debido a la necesidad de balancear de los estados de oxidación tal como es reportado en la

literatura, específicamente para óxidos mixtos de Ce-Mn [185], en base a las premisas anteriormente mencionadas, se propuso el mecanismo de reacción y es presentado en la Figura 36 [156]. Se aprecia que al incrementar la temperatura, las propiedades redox mencionadas previamente, favorecen la migración del oxígeno *bulk* hacia la superficie de los catalizadores siendo así la responsable de la disponibilidad de oxígeno durante el proceso de oxidación del hollín [184] para éste catalizador identificado como Ce= 0.30, es por ello que, considerando lo anterior e incluyendo la caracterización, podemos concluir que las especies de Ce contribuyen a la adsorción del oxígeno en nuestro catalizador, mientras que las especies de Mn superficial juega un papel importante en la movilidad del oxígeno contribuyendo así a la reacción de oxidación del hollín siempre y cuando las temperaturas sean mayores a la T_{10} [184].

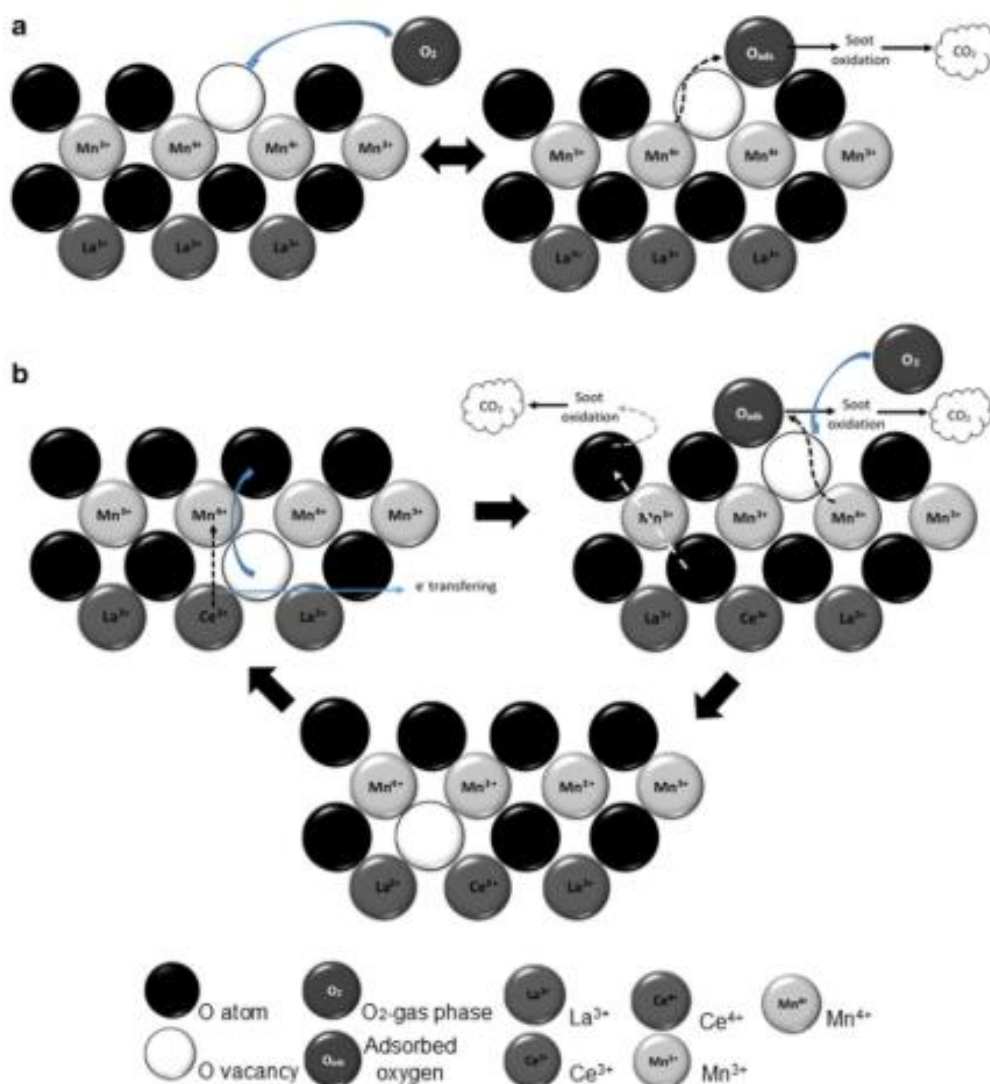


Figura 36. Mecanismo de reacción propuesto en el presente trabajo para la oxidación catalítica del hollín; a) Ce=0.00; b) Ce=0.30 [158].

Por otro lado, la Figura 37 muestra los resultados bajo un contacto ligero. De la misma manera, el catalizador Ce= 0.30 mostró la mejor actividad catalítica. Un punto importante a resaltar es la baja selectividad hacia CO_2 que presentó la

reacción del SiO_2 , es decir, sin catalizador. Sin embargo, los catalizadores bajo estas condiciones de reacción, presentaron una diferencia de 100°C para la reacción del hollín en comparación con los experimentos realizados en contacto íntimo. Este comportamiento es atribuido al tipo de contacto, ya que en un contacto íntimo el catalizador y hollín están cercanamente posicionados lo que hace que la difusión de oxígeno hacia el hollín suceda de manera más rápida y constante, por otro lado, en el contacto ligero la dispersión del hollín en la superficie del catalizador no es homogénea impidiendo la difusión del oxígeno. La alta conversión a temperaturas por encima de los 500°C es atribuida a la migración del oxígeno *bulk* a la superficie [184,186]. En este sentido, el alto contenido de Ce^{3+} tal como se observó en $\text{Ce}=0.30$ favoreció la generación de vacancias de oxígeno, promoviendo la movilidad del oxígeno tal como se observó para la muestra $\text{Ce}=0.05$ y $\text{Ce}=0.30$ como se muestra en la Figura 33.

4.7.2. Actividad catalítica en la reacción de combustión del hollín en atmósfera 5% O_2/N_2 utilizando los catalizadores dopados

La actividad a baja presión parcial de oxígeno (P_{O_2}) fue evaluada para catalizadores seleccionados entre ellos aquellos identificados como $\text{Ce}=0.00$, $\text{Ce}=0.30$, los cuales funcionan como catalizador estándar sin Ce agregado y aquel que mejor comportamiento demostró respectivamente, además de evaluar la reacción sin catalizador o catalizador inerte de SiO_2 como se muestra en la Figura 37 en donde se presentan las dos diferentes concentraciones de oxígeno en la atmósfera lo cual indica que el oxígeno adsorbido es el principal factor para la oxidación catalítica del hollín a bajas temperaturas [178,184,186]. Sin embargo, la reacción de oxidación que se lleva a cabo a menores P_{O_2} presenta un desplazamiento hacia mayores temperaturas de reacción como se muestra en la Figura 37 y en la Tabla 13 comparado con las reacciones llevadas a cabo a 20% O_2/N_2 . Este ligero desplazamiento en las temperaturas T_{50} y T_{90} indican una disponibilidad de oxígeno preferentemente promovida por el oxígeno *bulk* tal como se ha mencionado en la literatura para los óxidos de Mn [129] a temperaturas mayores de 305°C despreciando la contribución del oxígeno adsorbido. Este fenómeno se confirma durante la reacción sin catalizador usando solo SiO_2 , donde una conversión similar y selectividad hacia CO_2 ocurre a bajas temperaturas; sin embargo, cuando la temperatura se incrementa, una baja conversión y selectividad hacia CO_2 se alcanza a bajas P_{O_2} atribuida a la baja movilidad de oxígeno *bulk* que presenta este material.

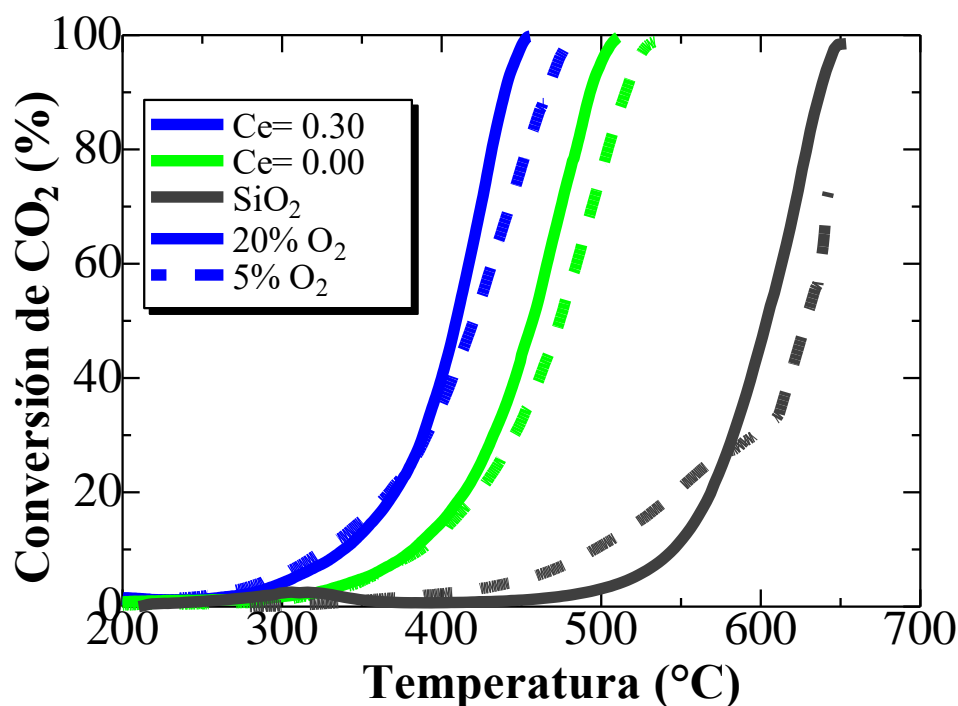


Figura 37. Comparación entre la actividad a condiciones atmosféricas y a bajas P_{O_2} en contacto íntimo.

Tabla 13. Actividad catalítica de hollín a bajas P_{O_2} en contacto íntimo.

Contacto íntimo			
Catalizador	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
Ce= 0.00	386	475	515
Ce= 0.30	333	426	470
Hollín con SiO₂	496	628	-

Tal como se mencionó previamente, en la Figura 36, se muestra el diagrama esquemático de la reacción de hollín cuando $Ce=0.00$ y $Ce=0.30$ respectivamente. Cuando $Ce= 0.00$ el alto contenido de especies de Mn^{4+} mostrada en la Tabla 11 ayuda a la producción de la formación de vacancias de oxígeno, mejorando las especies de O_{ads} disponibles para la oxidación del hollín. Por otro lado, la presencia de especies de Ce^{3+} (véase en la Tabla 11) en conjunto con las especies de Mn^{4+} , transfieren electrones generando Mn^{3+} y Ce^{4+} como se ha mencionado previamente.

De la misma manera, en la Figura 38 y la Tabla 14, se encuentran los resultados de los experimentos a bajas P_{O_2} . Como puede apreciarse el decremento de la actividad catalítica en contacto ligero mostrado puede atribuirse a la movilidad del oxígeno *bulk* en conjunto con la baja contribución de oxígeno en fase

gaseosa para rellenar las vacancias de oxígeno, lo cual es más evidente en el catalizador $Ce=0.30$ que en el $Ce=0.00$ esto atribuido principalmente a la alta relación de O_{ads}/O_{lat} observada en la Tabla 11. Estos catalizadores a pesar de las condiciones desfavorables de oxígeno mostraron resultados comparables contra estudios realizados previamente [134,184,187].

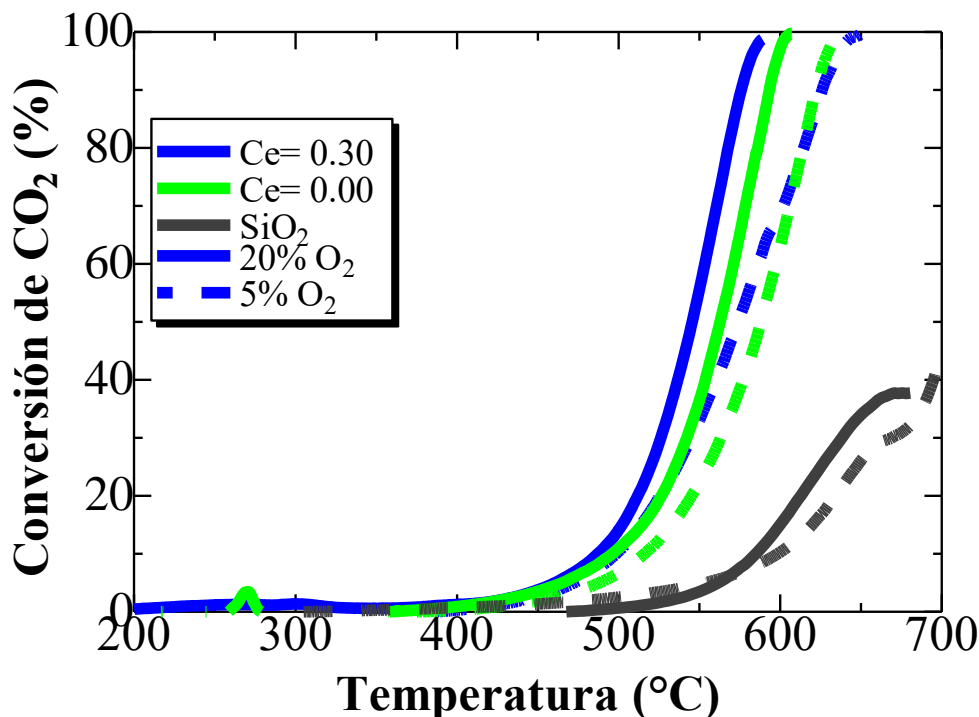


Figura 38. Comparación entre la actividad catalítica a condiciones atmosféricas y a bajas P_{O_2} en contacto ligero.

Tabla 14. Actividad catalítica de hollín a bajas P_{O_2} en contacto ligero.

Contacto ligero			
Catalizador	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
Ce= 0.00	515	588	622
Ce= 0.30	498	574	626
Hollín con SiO₂	599	-	-

Finalmente, la reusabilidad del catalizador identificado como $Ce=0.30$ después de tres ciclos es presentado en la Figura 39 en la cual puede apreciarse una ligera desactivación después de la primera corrida experimental tal como puede observarse en la Figura 39 y en la Tabla 15.

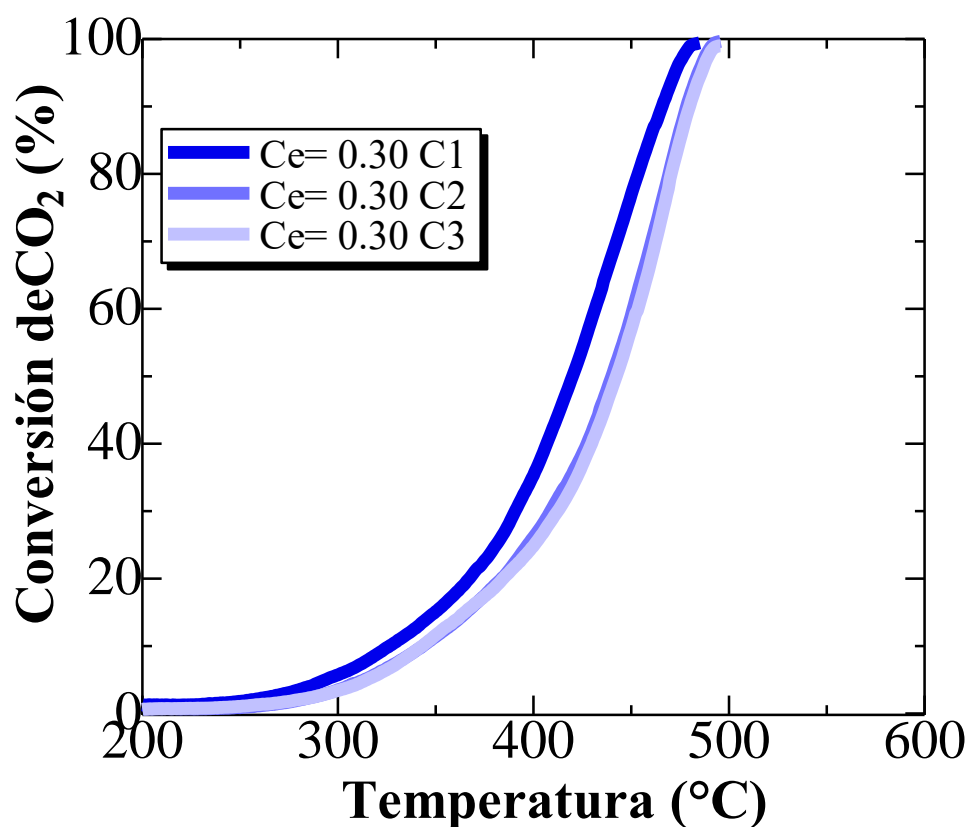


Figura 39. Reusabilidad del catalizador Ce=0.30 en la reacción catalítica de hollín a bajas P_{O_2} durante tres ciclos de reacción.

Tabla 15. Temperaturas de la reusabilidad del catalizador Ce=0.30 durante tres ciclos diferentes de reacción a bajas P_{O_2} .

	Contacto íntimo (Ce= 0.30)		
	T_{10}	T_{50}	T_{90}
1er ciclo	332	426	470
2do ciclo	343	440	478
3er ciclo	343	443	480

4.7.3. Actividad en la reacción de oxidación del hollín en atmósfera de 20% O_2/N_2 utilizando los catalizadores impregnados

La actividad catalítica para la oxidación de hollín utilizando los catalizadores impregnados se muestra en la Figura 40. Tal como puede observarse estos catalizadores mostraron una actividad catalítica favorable comparado contra los

ensayos sin catalizador y el estándar de Pt 5%/Al₂O₃. En estos catalizadores no se observa una diferencia substancial entre los mismos catalizadores con diferente contenido de Ce. Sin embargo, el catalizador identificado como CI=0.10 presenta un ligero incremento en la actividad catalítica con una T₁₀, T₅₀ y T₉₀ de 356, 430 y 463°C respectivamente tal como puede observarse en la Tabla 16. El incremento en la actividad catalítica para la muestra CI=0.10 podría estar atribuido principalmente a diversos factores; por un lado, la ligera diferencia en el volumen de poro de la muestra tal como puede observarse en la Tabla 9, ya que como se observa, las muestras impregnadas mostraron volumen promedio de poro muy pequeño en los rangos de 0.11-0.19 cm³ g⁻¹ siendo CI=0.10 la muestra que presentó el mayor volumen de poro en las muestras impregnadas. Este valor, podría favorecer la oxidación catalítica de hollín para las muestras impregnadas, esto se debe principalmente a que la molécula de hollín puede incorporarse en el poro de esta muestra lo que favorece las condiciones de contacto entre el catalizador y hollín [122]. Por otro lado, las especies de Ce⁴⁺ y Mn³⁺ presentes en los catalizadores, lo que demuestra los procesos redox superficiales presentado como $Ce^{4+} + Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+} + Ce^{3+}$ [179].

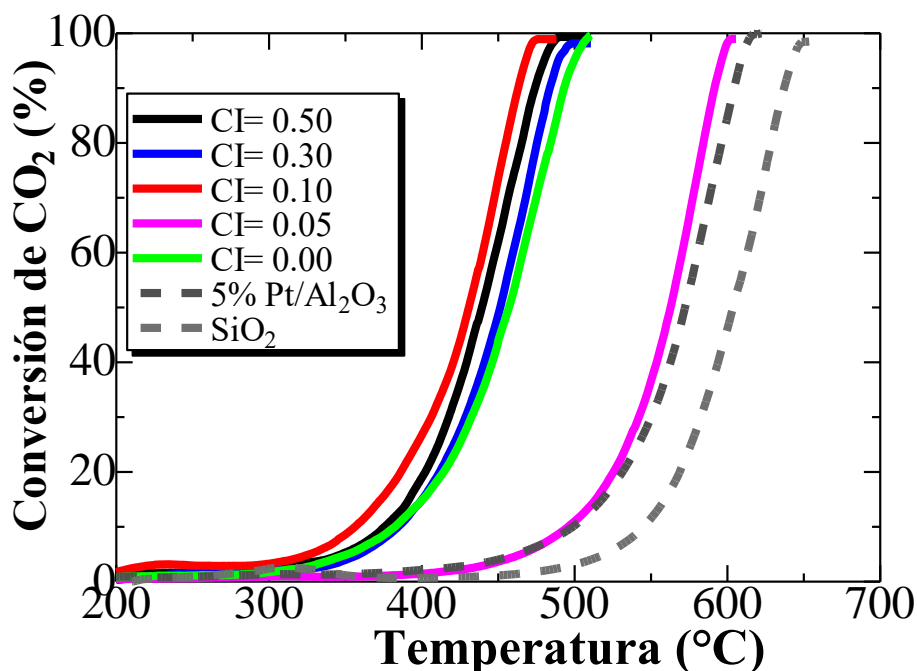


Figura 40. Actividad catalítica de las muestras impregnadas.

Tabla 16. Temperaturas de la actividad catalítica para las muestras impregnadas.

Contacto íntimo			
Catalizador	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
CI= 0.00	382	457	494
CI= 0.05	393	464	499
CI= 0.10	356	430	463
CI= 0.30	384	451	484
CI= 0.50	366	440	475
5% Pt/A ₂ O ₃	500	562	604
Hollín con SiO ₂	555	610	640

Por otro lado, las muestras impregnadas en contacto ligero se presentan en la Figura 41.

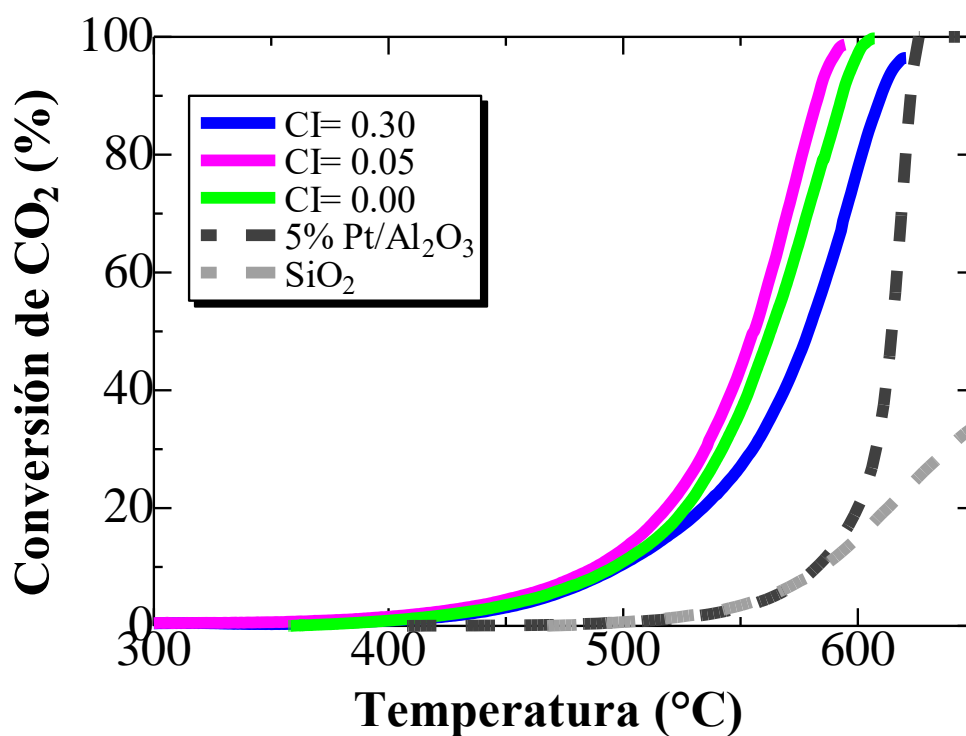


Figura 41. Actividad catalítica de hollín para los catalizadores impregnados en contacto ligero.

Tal como puede apreciarse, solo se realizaron las muestras pertinentes para la comparación. Las muestras presentadas en la Figura 41 muestran una alta

selectividad hacia CO₂ y una actividad catalítica superior a la muestra estándar de 5% Pt/Al₂O₃ con una T₁₀, T₅₀ y T₉₀ de 488, 555 y 583°C respectivamente, véase en la Tabla 17. Como se puede observar, la muestra Cl=0.00 y 0.05 presentan una mayor cantidad de especies de O_{lat} en comparación con la Cl=0.30, además, presentan una similitud en la cantidad de especies de Mn, lo que indica que estas dos especies, tanto O_{lat} como las especies de Mn son parámetros clave para la oxidación catalítica de hollín utilizando las muestras impregnadas tal como se ha descrito anteriormente [187], además, el Ce juega un rol importante en los procesos redox de las especies de Mn y Ce tal como se ha descrito anteriormente. Por otro lado, el volumen promedio de poro y el área superficial de los catalizadores Cl=0.00 y 0.05 están muy cercanos siendo son 0.15 y 0.17 cm³ g⁻¹, es decir, no representan una diferencia substancial entre ellos. Por tal motivo, es probable que el catalizador Cl=0.30 no sea lo suficientemente bueno en comparación con los demás [184], sin embargo, demostró tener una actividad catalítica favorable en contra del 5% Pt/Al₂O₃.

Tabla 17. Temperaturas de la actividad catalítica para los catalizadores impregnados en contacto ligero.

Contacto ligero			
Catalizador	T₁₀ (°C)	T₅₀ (°C)	T₉₀ (°C)
Cl= 0.00	496	563	593
Cl= 0.05	488	555	583
Cl= 0.30	498	579	615
5% Pt/A₂IO₃	581	616	623
Hollín con SiO₂	581	650	-

4.7.4. Actividad en la reacción de oxidación del hollín en atmósfera de 5% O₂/N₂ utilizando los catalizadores impregnados

La actividad a baja presión parcial de oxígeno (P_{O2}) fue evaluada para catalizadores seleccionados entre ellos aquellos identificados como Ce=0.00 es decir, el catalizador estándar sin Ce agregado y Cl= 0.10 el catalizador con mejor comportamiento catalítico, además de evaluar la reacción con catalizador inerte de SiO₂ como se muestra en la Figura 42. Esta Figura demuestra que, a pesar de la concentración de oxígeno presente, las muestras obtienen una actividad catalítica muy similar a las obtenidas con 20% O₂/N₂, lo que podría indicar que el principal factor de la oxidación es el oxígeno adsorbido a bajas temperaturas [178,184,197]. A pesar de ello, la reacción se llevó a cabo con algunos grados de desplazamiento hacia altas temperaturas estas temperaturas las podemos observar en la Tabla 18. Estos resultados en comparación a los dopados a bajas P_{O2}, demuestran que la difusión de oxígeno es más difícil para este tipo de catalizadores. Sin embargo, para la muestra Cl=0.10, se favorece por las

especies de Ce y Mn presentes, además, de obtener un volumen promedio de poro favorable.

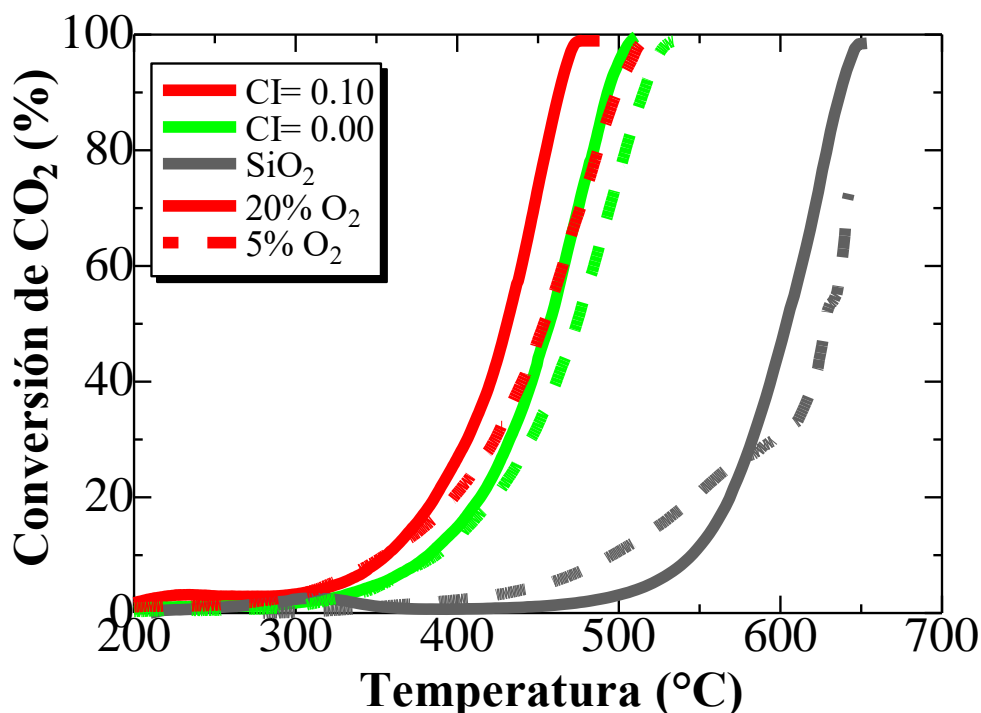


Figura 42. Comparación entre la actividad catalítica a condiciones atmosféricas y a bajas P_{O2} en contacto íntimo.

Tabla 18. Temperaturas de la actividad catalítica para los catalizadores impregnados en contacto íntimo.

Contacto íntimo			
Catalizador	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
CI= 0.00	386	475	515
CI= 0.10	355	453	498
Hollín con SiO ₂	496	628	-

Por último, en la Figura 43 se muestra la reusabilidad de los catalizadores impregnados a bajas P_{O2} durante tres ciclos catalíticos. Las muestras CI=0.10 presentan una ligera desactivación durante el primer ciclo experimental tal como puede observarse en la Tabla 19. Después del segundo y tercer ciclo, los catalizadores impregnados muestran una excelente estabilidad, esto se atribuye a que no presentan una diferencia substancial en las temperaturas después de los tres ciclos. Por tal motivo, podemos concluir que los catalizadores presentan

una estabilidad catalítica aún en condiciones desfavorables y bajo un estrés de deficiencia de oxígeno.

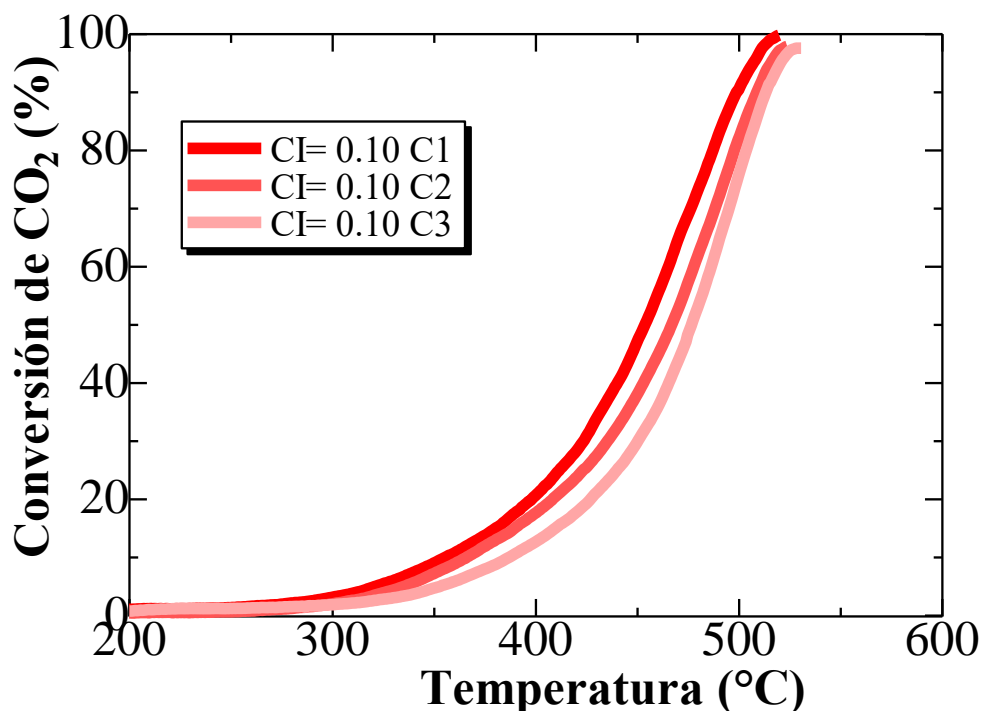


Figura 43. Reusabilidad de los catalizadores impregnados a bajas P_{O_2} .

Tabla 19. Reusabilidad durante los tres ciclos catalíticos del catalizador CI=0.10.

Contacto íntimo (CI=0.10)			
CI= 0.10	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
1er ciclo	355	453	498
2do ciclo	366	456	509
3er ciclo	387	477	513

4.8. Actividad catalítica en la reacción de oxidación de tolueno

En la presente sección se estudiará la reacción catalítica y su comparativo con las muestras sintetizadas en el presente trabajo de tesis siendo las muestras $La_{1-x}Ce_xMnO_3$ y $CeO_x/LaMnO_3$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.30$ y 0.50) etiquetadas como Ce y CI respectivamente tal como se ha mencionado anteriormente y evaluadas durante la rampa de enfriamiento.

4.8.1. Actividad catalítica a 20% O₂/N₂ utilizando los catalizadores dopados

La actividad catalítica del tolueno se muestra en la Figura 44 para los catalizadores dopados e impregnados. Las temperaturas de oxidación del tolueno tanto al 50% como al 90% durante los tres ciclos pueden observarse en la Tabla 19. Ambos catalizadores muestran una alta selectividad hacia CO₂. Como puede observarse en la Tabla 20 y en la Figura 44, los catalizadores dopados presentaron una mejor actividad catalítica comparado con los catalizadores con especies de Ce impregnados, siendo el catalizador más activo, aquel identificado como Ce = 0.50 el cuál presentó una T₉₀ de 324°C después del primer ciclo de reacción e incrementando solamente 5°C después del segundo y tercer ciclo de reacción. Por otro lado, dentro de los catalizadores dopados menos activos demostraron un T₉₀ de 361°C después del primer ciclo de reacción correspondiente al catalizador identificado como Ce = 0.10. Estos resultados podrían ser explicados mediante diferentes factores, por un lado, existe una concordancia con los resultados del área superficial reportados en la Tabla 8. Ya que el catalizador Ce= 0.50 presenta la mayor área superficial lo que probablemente favorezca la adsorción de la molécula del tolueno y el oxígeno.

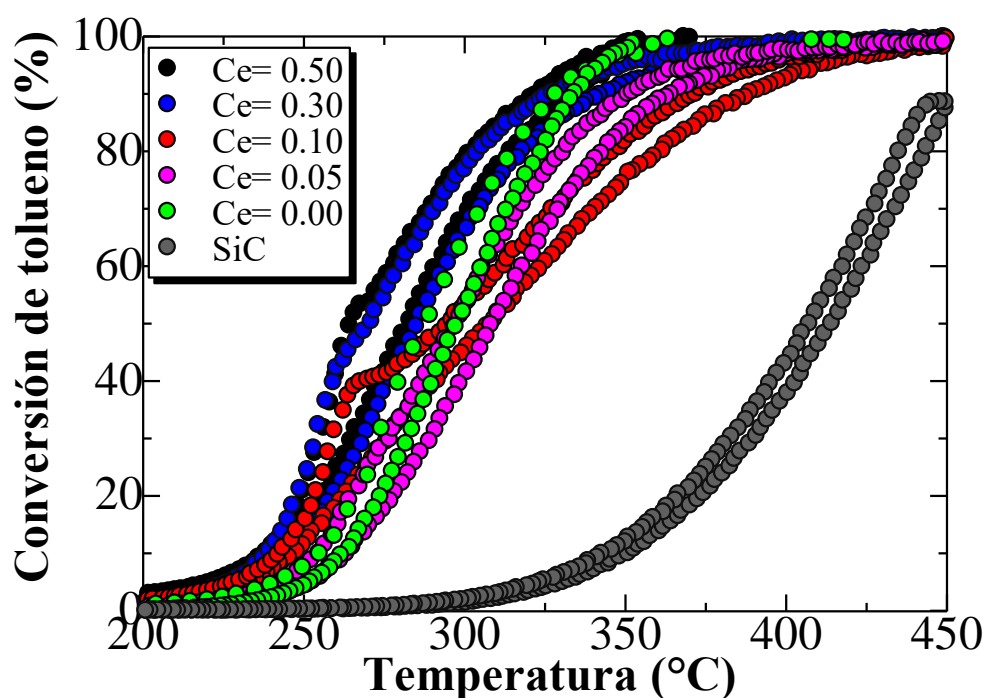


Figura 44. Actividad catalítica a condiciones atmosféricas utilizando los catalizadores dopados.

Tabla 20. Temperaturas obtenidas durante la reacción oxidativa de tolueno.

Catalizador	Primer ciclo		Segundo ciclo		Tercer ciclo	
	T ₅₀	T ₉₀	T ₅₀	T ₉₀	T ₅₀	T ₉₀
Ce= 0.00	297	334	-	-	-	-
Ce= 0.05	283	350	302	350	300	358
Ce= 0.10	296	361	301	383	298	389
Ce= 0.30	270	327	277	329	275	339
Ce= 0.50	264	324	270	329	267	329
Tolueno con SiC	414	451	-	-	-	-

Además, con el fin de evaluar la durabilidad y estabilidad catalítica de los catalizadores, se evaluaron durante tres ciclos consecutivos de reacción tal como se aprecia en la Tabla 20 y se agregó la gráfica específica de la muestra Ce=0.50 (véase en la Figura 45).

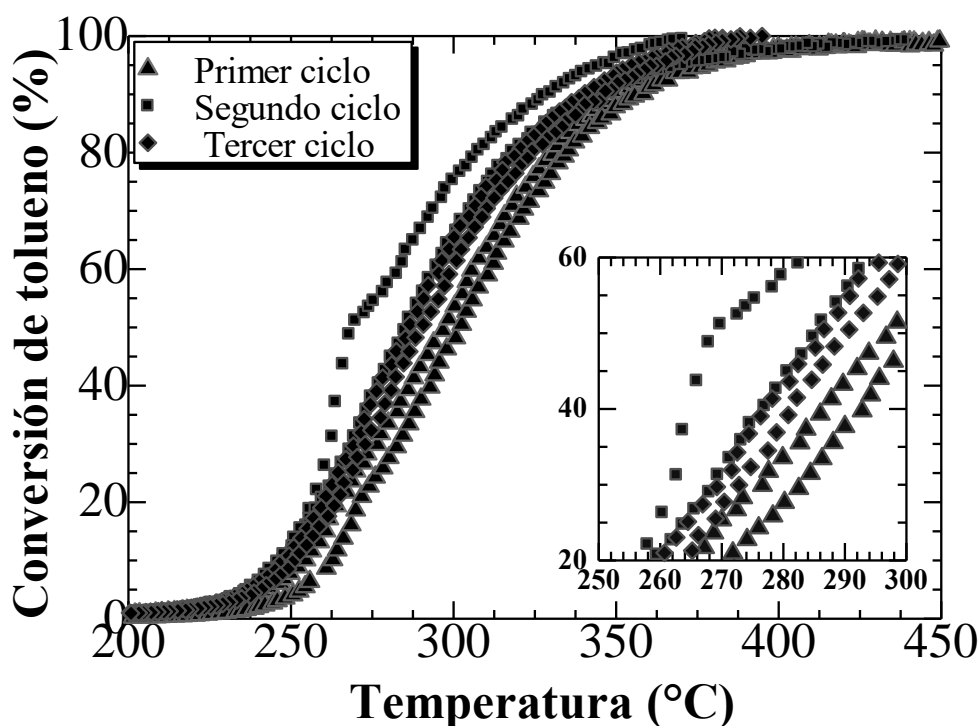


Figura 45. Reusabilidad de los catalizadores Ce=0.50.

Por otro lado, puede ser explicado por la presencia de mayor contenido de especies Ce^{4+} en superficie como CeO_2 lo que contribuye a la adsorción de oxígeno en fase gas a través de las vacancias generadas en este tipo de óxidos [188]. Esta contribución de especies de Ce^{4+} contribuye a la formación de óxidos del tipo MnO_x con presencia de Mn^{4+} como se puede identificar en las tendencias de la relación $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ identificadas en la Tabla 11. La presencia de estas

especies podría ser demostrada también por los resultados de H₂-TPR, ya que los catalizadores a mayor contenido de Ce presentaron alto consumo de H₂ a bajas temperaturas (Figura 31). Esta presencia de especies oxidadas de Ce y Mn contribuye a una mejor reducibilidad del catalizador lo que se traduce en una mejor capacidad de oxidación de tolueno debido a que se genera la sinergia redox presentada por el Mn-Ce presentes en este catalizador.

Adicional a las pruebas evaluadas y mostradas en la Figura 46, la estabilidad de las muestras fue evaluada durante 24 h a la temperatura de conversión al 10% (T₁₀) para corroborar la estabilidad catalítica en función del tiempo y condiciones isotérmicas. Como se puede apreciar existe una caída en el porcentaje de conversión de tolueno esto puede ser atribuido a la estabilización de la temperatura del reactor catalítico. Esto se puede corroborar en la Figura 45 en los tres ciclos catalíticos y como observamos no existe una desactivación considerable en los catalizadores, por tal motivo, este comportamiento no tiene un efecto adverso en el catalizador, es decir, no se muestra la desactivación a bajas temperaturas y no presenta un problema para la estabilidad de los catalizadores ya que después se mantienen estables sin mostrar más pérdidas. A pesar de que la muestra Ce= 0.05 no presentó la mayor temperatura de conversión, demostró ser la más activa a bajas temperaturas. Este comportamiento podría estar relacionado con las especies de Mn superficiales los cuales, como se ha mencionado anteriormente, contribuyen siendo el sitio activo en los catalizadores dopados favorecidos por las especies de Ce, las cuáles contribuyen con la adsorción del oxígeno presente en la fase gaseosa. Por otro lado, los catalizadores identificados como Ce=0.50 demostraron una ligera desactivación a través del tiempo a bajas temperaturas, esto se atribuye a la deficiencia de especies de Mn superficiales y que no pueden ser activadas a bajas temperatura [184]. Con lo anterior se concluye que existe una aportación considerable de las especies de Mn en el catalizador Ce =0.50 al incrementar la temperatura de reacción por encima de la T₁₀. Esta estabilidad, en ambos catalizadores, a bajas temperaturas de conversión es favorecida por la desorción de oxígeno débilmente adsorbido en la superficie ya que son fácilmente desorbidos para la activación del catalizador a bajas temperaturas, lo que puede ser observado con los espectros de Tolueno/He obtenidos por medio de DRIFTS donde la tasa de conversión es continua.

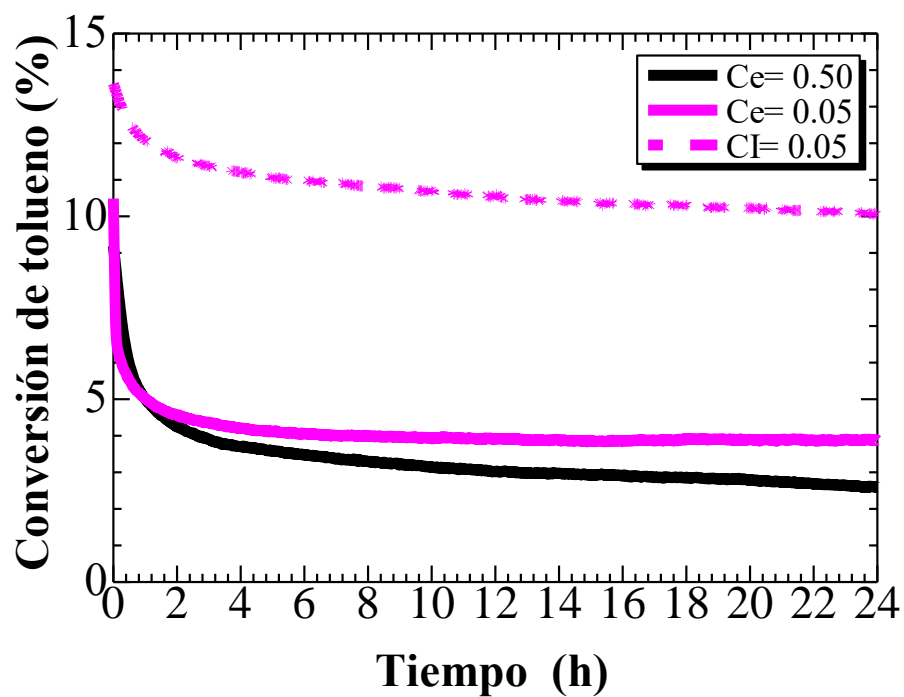


Figura 46. Estabilidad catalítica de los catalizadores dopados e impregnados.

4.8.2. Actividad catalítica a 20% O_2/N_2 utilizando los catalizadores impregnados

Los resultados de la actividad catalítica para los catalizadores impregnados pueden verse en la Figura 47.

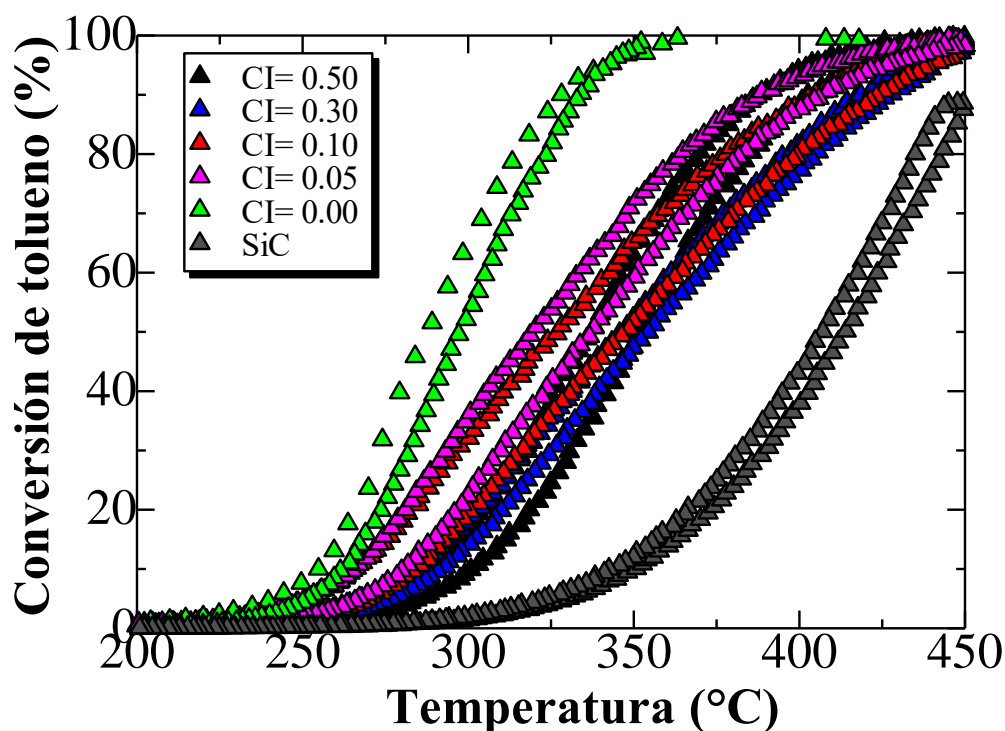


Figura 47. Actividad catalítica de los catalizadores impregnados.

Los resultados de los catalizadores impregnados presentaron actividad catalítica por encima de los 300 °C a diferencia de los dopados en donde presentaron actividades a 260°C, estas temperaturas pueden apreciarse en la Tabla 21. Del mismo modo, en la impregnación de Ce, no presentó una desactivación después de los tres ciclos de reacción. Sin embargo, la actividad no fue tan eficiente como en los catalizadores dopados. Este comportamiento podría atribuirse al área superficial presente en los catalizadores (disponibilidad de sitios activos en el catalizador) tal como puede apreciarse en la Tabla 9 ya que como se observa el tamaño de área superficial es inversamente proporcional a la adición de Ce, ya que a mayor cantidad de Ce añadido, el valor disminuye y este comportamiento es atribuido a la formación del CeO_x en la superficie de los catalizadores observado en la Figura 12, las especies de oxígeno débilmente adsorbidas y a la capacidad de almacenamiento de oxígeno que presenta el cerio pero que no es promovido por la presencia de especies de Mn por lo que la capacidad de reducibilidad del catalizador no es tan eficiente como en los catalizadores dopados. Por otro lado, a pesar de tener una reducción en la actividad catalítica los catalizadores impregnados demostraron obtener una alta selectividad hacia el CO_2 .

Adicionalmente, se agregó en la Figura 46 la estabilidad del catalizador etiquetado como CI=0.05 el cual fue el más activo de los catalizadores impregnados. Este comportamiento se debe principalmente a que en los catalizadores impregnados el Ce funge como un conductor iónico de oxígeno provocando así la movilidad de oxígeno lo que promueve la formación de vacancias de oxígeno debido a la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} lo que promueve la capacidad de almacenamiento de oxígeno observada principalmente por la

formación del CeO₂ lo que coincide con los difractogramas para los catalizadores impregnados (Figura 12) [179,182].

Tabla 21. Temperaturas obtenidas durante la reacción oxidativa de tolueno para los catalizadores impregnados.

Catalizador	Primer ciclo		Segundo ciclo		Tercer ciclo	
	T ₅₀	T ₉₀	T ₅₀	T ₉₀	T ₅₀	T ₉₀
CI= 0.00	297	334	-	-	-	-
CI= 0.05	320	388	325	399	324	399
CI= 0.10	328	407	330	412	331	412
CI= 0.30	346	418	351	424	350	427
CI= 0.50	338	388	344	396	343	395
Tolueno con SiC	414	451	-	-	-	-

4.8.3 Actividad catalítica de tolueno en atmósfera de 5% O₂/N₂

La actividad catalítica en condiciones desfavorables de oxígeno se llevó a cabo para los catalizadores más activos en la reacción de oxidación de tolueno y se presenta en la Figura 48. En esta Figura se observa claramente una ligera disminución cuando la reacción se llevó a cabo a menores P_{O₂} como se esperaba debido a la deficiencia de oxígeno; sin embargo, esta disminución en la actividad catalítica es menor en los catalizadores dopados que en los impregnados. También es muy importante mencionar, que la reacción de oxidación para ambos catalizadores es favorable en la selectividad hacia CO₂ independientemente de la concentración atmosférica del oxígeno. Considerando la comparación entre las desactivaciones a bajas P_{O₂} entre los catalizadores dopados e impregnados con especies de Ce, se confirma que dentro de los parámetros más importantes para la reacción de oxidación de tolueno se encuentran la capacidad óxido-reducción de las especies superficiales tales como Ce^{4+/3+}, Mn^{4+/3+} que a su vez contribuyen la movilidad de oxígeno inducida por la concentración óptima del Ce³⁺ y Mn⁴⁺ generando así los ciclos redox para la oxidación de tolueno. Este último efecto se observa principalmente por la rápida activación del catalizador dopado y presentado en la Figura 48 a temperaturas cercanas a los 300 °C, incluso es importante observar como a bajas temperaturas se observa una clara desactivación sin embargo, la conversión del 90% de tolueno ocurre a temperaturas similares independientemente de la concentración de oxígeno atmosférico, confirmando la importancia de la movilidad del oxígeno estructural presente en este catalizador a relativamente altas temperaturas promovidas por las especies de Ce y Mn y mencionadas anteriormente. Por otro lado, en los catalizadores impregnados del tipo CI=0.05 a 5% O₂/N₂, la desactivación es mucho más notoria, esto debido a la deficiencia de oxígeno presente en la superficie de estos catalizadores principalmente a bajas temperaturas y la baja capacidad redox de este catalizador. Finalmente, las temperaturas pueden observarse en la Tabla 22.

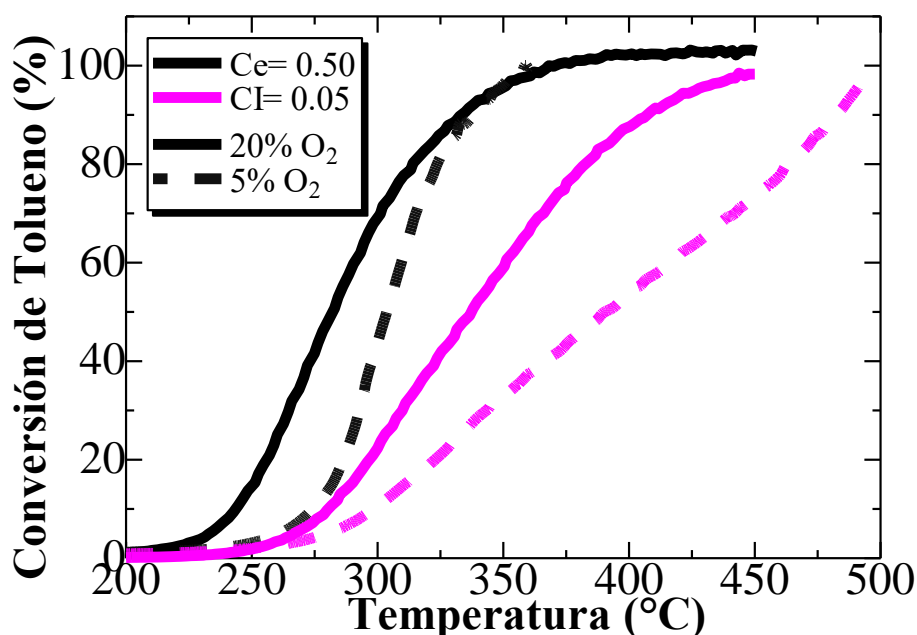


Figura 48. Comparación entre la actividad catalítica a condiciones atmosféricas y a bajas P_{O_2} en la oxidación del tolueno.

Tabla 22. Temperaturas obtenidas a bajas P_{O_2} para los catalizadores más activos.

Catalizador	Primer ciclo	
	T_{50}	T_{90}
Ce= 0.50	302	388
Cl= 0.05	388	483

4.8.3. Espectroscopia infrarroja de reflexión difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)

Con el fin de elucidar el mecanismo de reacción para la oxidación del tolueno utilizando los catalizadores sintetizados en el presente trabajo, se seleccionó el catalizador de mayor actividad siendo aquel identificado como Ce=0.50 el seleccionado para la prueba con DRIFTS además de algunas pruebas adicionales en el catalizador Ce=0.00 ($LaMnO_3$) como estándar buscando identificar la contribución de las especies añadidas de Ce.

En la Figura 49 se presentan las etapas de adsorción de tolueno con respecto al tiempo. Principalmente en la Figura 49, se presenta el catalizador identificado como Ce=0.00, en el cual se puede observar un pico a 1613 cm^{-1} característico de las vibraciones del C-H del grupo metilo el cual está presente en la molécula del tolueno [153], por otro lado, en la muestra Ce=0.50, se observan dos picos a longitudes de onda entre 1410 y 1540 cm^{-1} los cuales son atribuidas al enlace C=C del anillo de benceno [187], estas longitudes de onda pueden ser desplazadas dependiendo del catalizador y las condiciones de reacción.

La adsorción ocurrida entre los dos catalizadores ocurre de diferente manera, en la Figura correspondiente a los catalizadores sin especies de Ce (LaMnO_3) podemos observar que la adsorción de tolueno no es completamente favorecida, es decir, no se observa completamente la adsorción de tolueno ya que podría ser una adsorción parcial en la superficie del catalizador, es por tanto que, en algunos espectros se puede observar la tendencia de adsorción con respecto a la temperatura y el tiempo de inyección de tolueno.

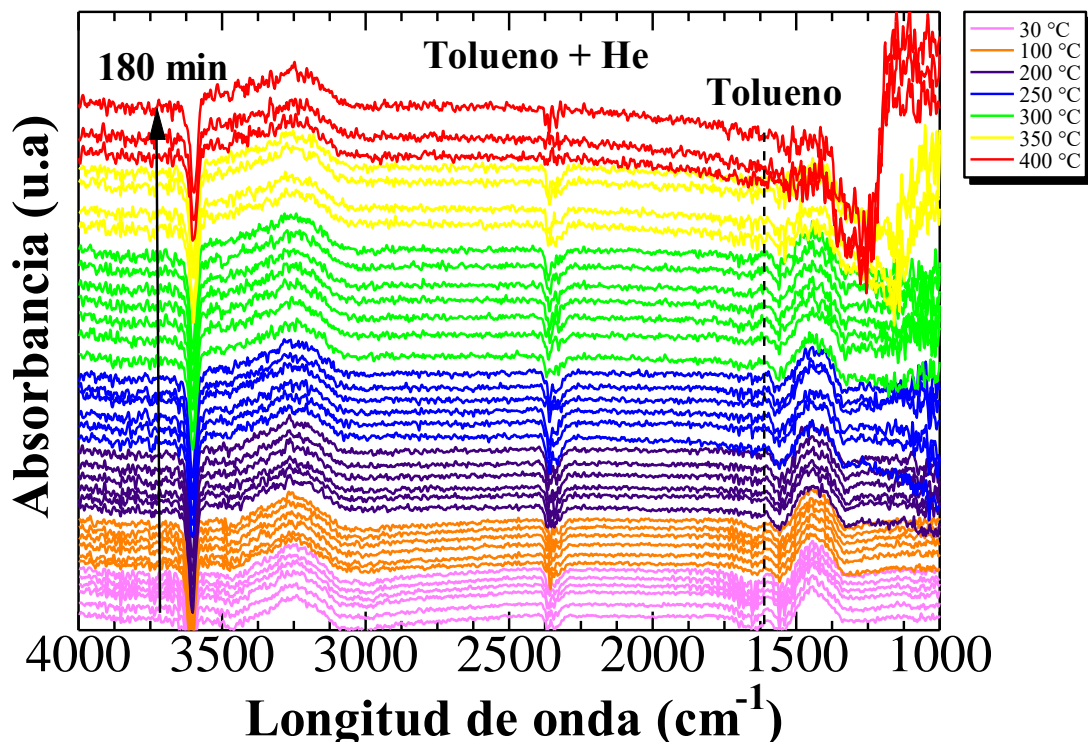


Figura 49. Adsorción de tolueno en el catalizador $\text{Ce}=0.00$.

Por otro lado, en la Figura 50 se observa que la adsorción de tolueno es favorecida a altas temperaturas, al mismo tiempo, podemos observar una mínima oxidación de tolueno hacia CO_2 sin observar intermediarios de reacción, lo cual puede corroborarse con los picos característicos entre 2370 y 2340 cm^{-1} [187].

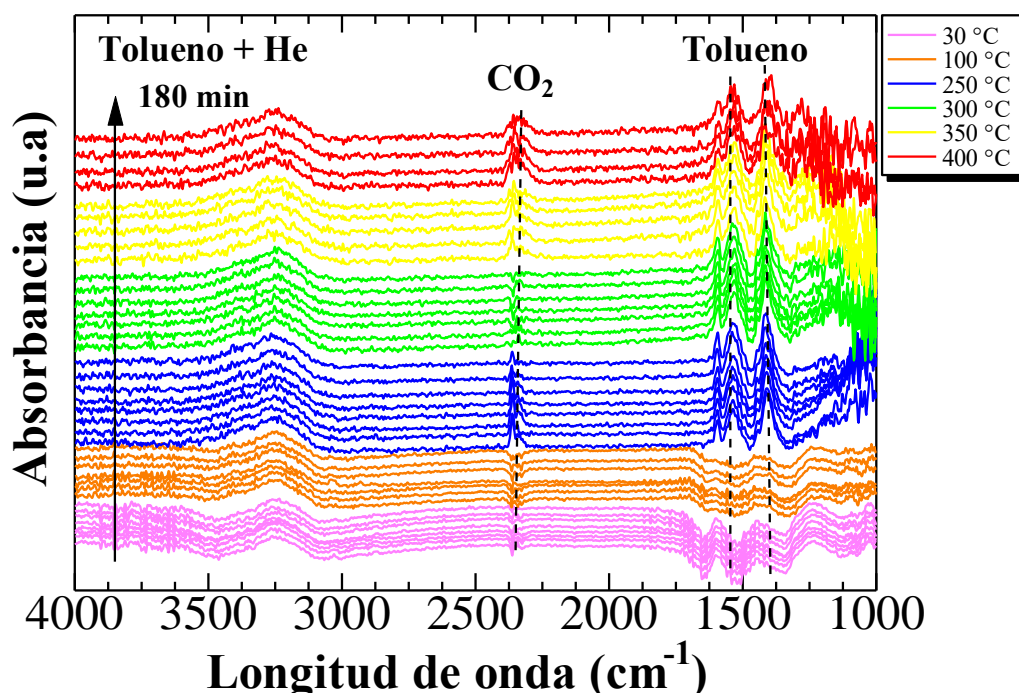


Figura 50. Adsorción de tolueno/He en el catalizador Ce=0.50.

Este comportamiento de oxidación parcial puede ser relacionado con el oxígeno superficial débilmente adsorbido presentes en las muestras Ce= 0.50 que pueden ser desorbidos a bajas temperaturas y reaccionan con las moléculas de tolueno adsorbidas en el catalizador, este comportamiento no se observa en la muestra de Ce= 0.00 con lo que podemos concluir que el Ce juega un papel importante por la capacidad de almacenamiento de oxígeno y se puede observar en la Figura 51.

Con el fin de corroborar la desorción a las diferentes temperaturas, los experimentos fueron llevados a cabo desde temperatura ambiente hasta 400°C, en la Figura 49 a 400°C se aprecia la aparición de picos a 2370 y 2340 cm^{-1} [187] atribuidos al $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ del CO_2 . Este comportamiento podría estar atribuido al oxígeno *lattice* presente en la perovskita activado a bajas temperaturas (<450°C) o al oxígeno adsorbido en la superficie del catalizador [177].

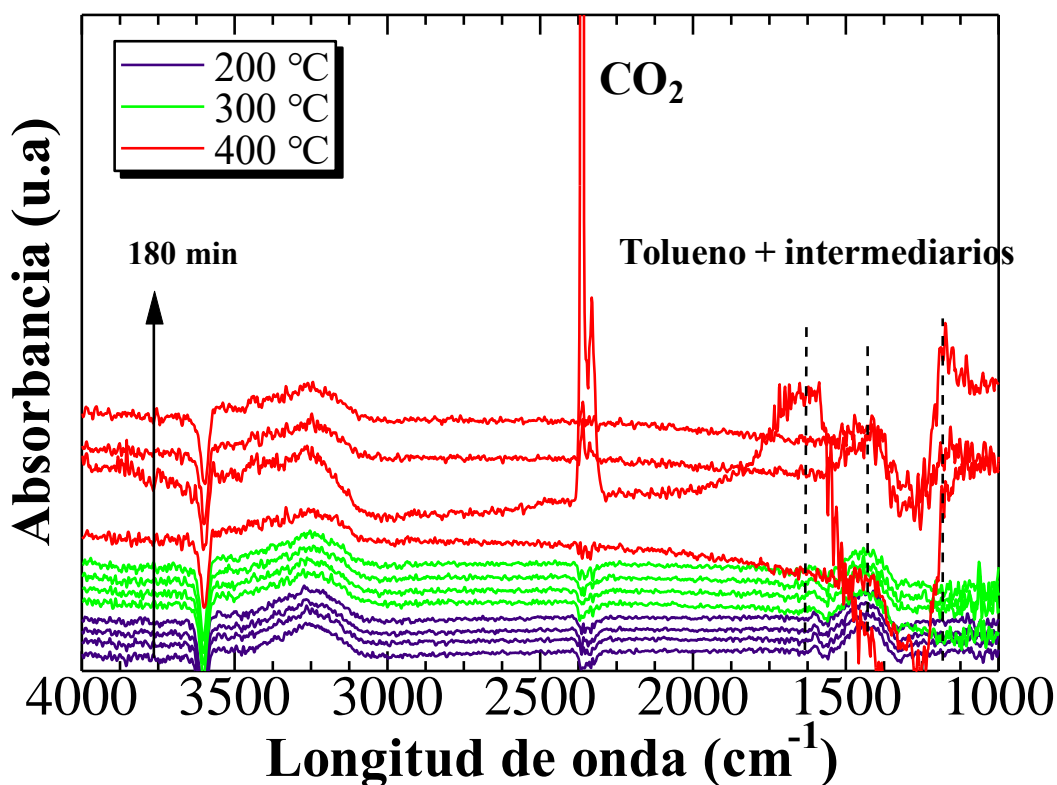


Figura 51. Desorción de tolueno/He con respecto a la temperatura en el catalizador Ce=0.00.

Por otro lado, en la Figura 52, se observa como la conversión se lleva a cabo parcialmente con respecto al aumento de la temperatura y el tiempo de reacción, este comportamiento podría estar relacionado con el Ce presente en la perovskita, ya que en la muestra de Ce= 0.00 se puede observar que solo la conversión es favorecida en altas temperaturas gracias al oxígeno *lattice* presente en el catalizador y, en cambio, cuando Ce= 0.50 la conversión puede llevarse incluso a bajas temperaturas como se aprecia en la Figura 52. Esta discusión se puede justificar debido a que cuando la adición de $Ce \geq 0.30$, las fases formadas en la superficie contribuyen a la formación de especies de $Ce^{3+/4+}$ lo que al mismo tiempo se ven favorecidas las especies de $Mn^{4+/3+}$ y esto conduce a la movilidad de oxígeno, esto se confirma mediante EDS y XPS. Por tal motivo, los catalizadores dopados tienen la capacidad de participar en la reacción aún si añadirle oxígeno, sin embargo, esta participación es muy pequeña en comparación cuando el oxígeno es añadido, lo que confirma que el oxígeno proveniente de los catalizadores dopados puede activarse con el aumento de temperatura, esto se corrobora en la Figura 52 con la aparición de los picos localizados en 2370 y 2340 cm^{-1} característicos de la oxidación parcial del tolueno con respecto a la temperatura en el catalizador Ce=0.50, además, los grupos funcionales atribuidos al tolueno decrecen en función de la temperatura.

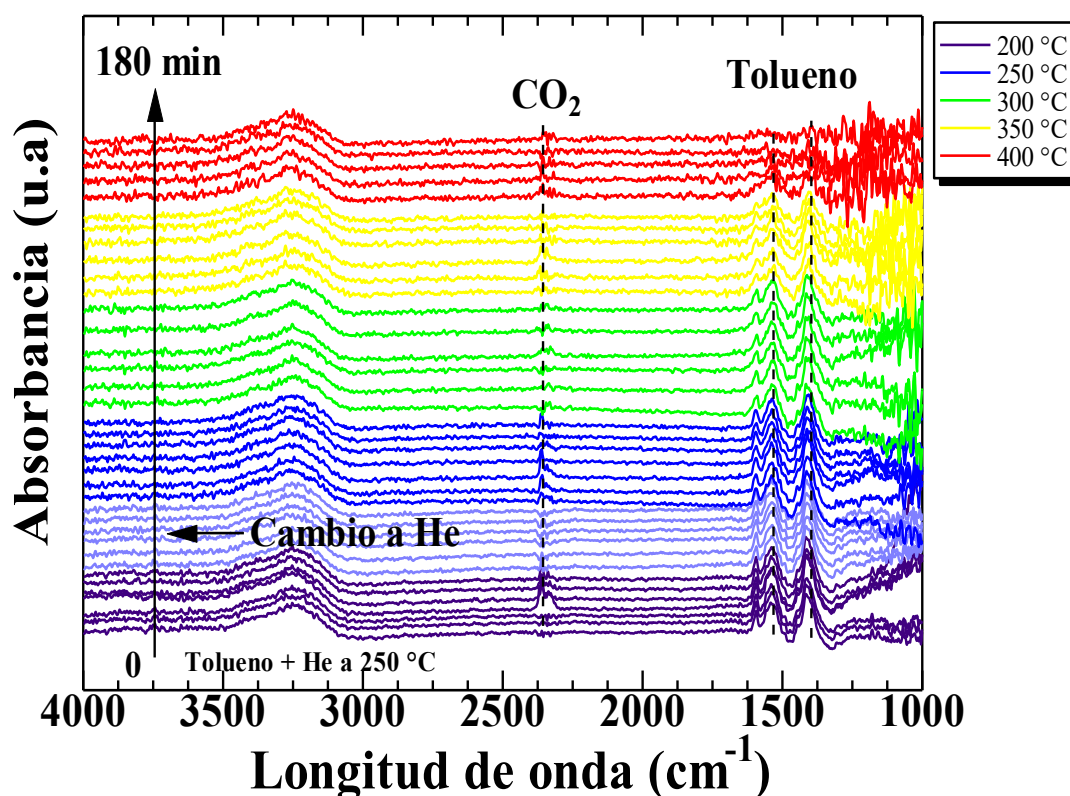


Figura 52. Desorción de tolueno en He para los catalizadores Ce=0.50.

Adicionalmente, para evaluar el mecanismo de reacción, se realizaron las pruebas pertinentes añadiendo oxígeno, tal como se aprecia en la Figura 53. Muestra la reacción con aire de la muestra Ce= 0.00 en la cual podemos observar la adsorción del tolueno a bajas temperaturas como se muestra a 1441 cm^{-1} con la vibración del enlace C-C representativo del esqueleto del anillo aromático [189]. Posteriormente, cuando la temperatura se incrementa a 250°C , los picos que aparecen en 1140 cm^{-1} atribuidos a la vibración del enlace C-O característico de las especies de alcóxidos debido a la oxidación parcial del tolueno [190]. A 300°C la reacción de oxidación puede favorecerse fácilmente y aquí aparece un intermediario de reacción a 1275 cm^{-1} atribuido al grupo funcional C=O característico del ácido benzoico debido a la reacción de oxidación [191]. Como podemos ver en la Figura 53, con el incremento de la temperatura, los intermediarios son producidos y conforme va aumentando la temperatura, la molécula del tolueno se deja de observar y comienzan a producir los compuestos secundarios de la reacción de oxidación. Posteriormente, conforme la reacción de oxidación fue ocurriendo se aprecian algunos intermediarios a 350°C a 1370 cm^{-1} atribuido al grupo funcional CH_2 característico de la deformación de la molécula del tolueno, este grupo funcional es característico de la formación de bencilos [190]. Finalmente, a 400°C se encuentran algunos intermediarios a 1610 , 1719 y 1872 cm^{-1} correspondientes a benzoquinona, ácido oxálico y ácido benzoico respectivamente correspondientes a la oxidación completa del tolueno para producir CO_2 y agua [154,187,192].

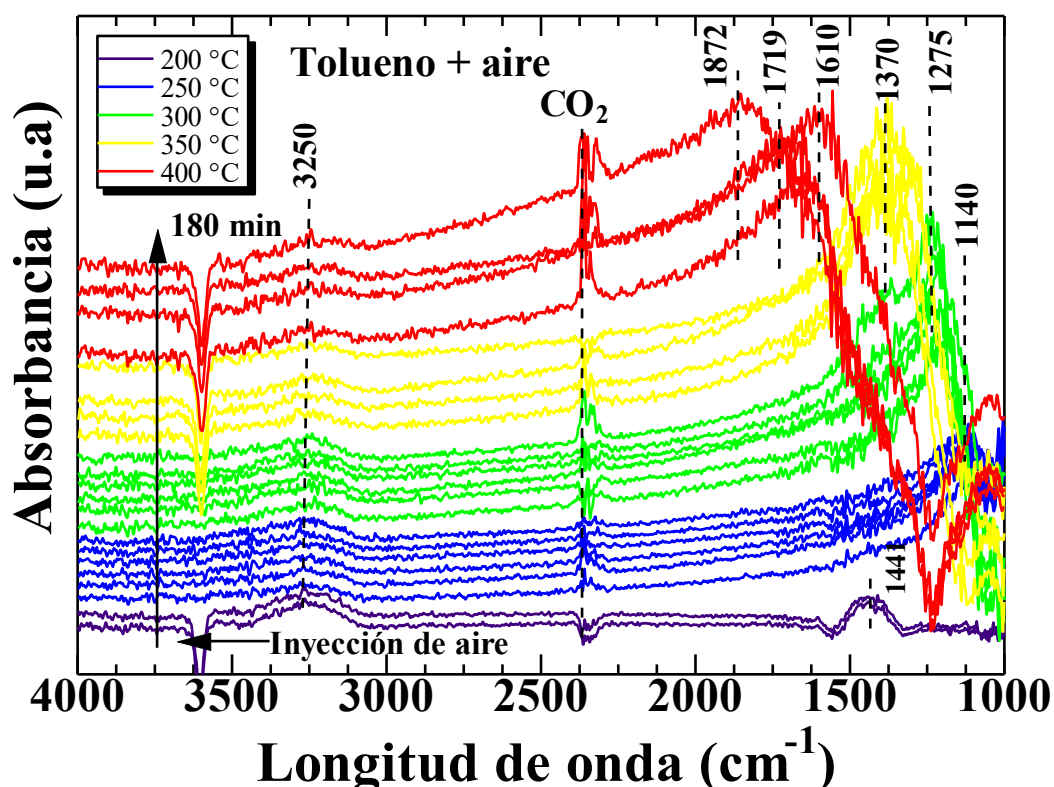


Figura 53. Espectros de la oxidación catalítica de tolueno sobre Ce=0.00.

La Figura 54 representa la oxidación catalítica del tolueno con el catalizador Ce=0.50, a diferencia del catalizador mencionado previamente, la adsorción de tolueno ocurrió de diferente manera, esto puede ser atribuido a las fases formadas debido al contenido de Ce tal como se muestra en la Figura 53 discutida previamente, entendiendo la contribución de las especies de Ce para la oxidación del tolueno. Por tal motivo, a 1410 y 1540 cm^{-1} encontramos dos picos característicos del enlace C=C del anillo de benceno [187] mencionado anteriormente. Tal como se ha descrito, la reacción se ve favorecida a bajas temperaturas cuando las especies de Ce van en aumento. Esto puede ser comprobado con el incremento de la temperatura que a 250°C se presentan los picos a 2370 y 2340 cm^{-1} [187] atribuidos al O=C=O del CO_2 . Posteriormente, los intermediarios de reacción comienzan a apreciarse tal como se observan a 1200 cm^{-1} característicos del enlace C=O en las especies anhídridas cíclicas, específicamente el ácido benzoico [190] y se observa una disminución en los picos característicos del tolueno a 250°C, por lo tanto, se corrobora que la reacción catalítica es favorecida a bajas temperaturas. Cuando se incrementa la temperatura a 300°C se aprecian dos intermediarios 1320 y 1414 cm^{-1} característicos de la vibración del enlace C-C del benzaldehído y de la vibración del enlace C-O del benzoato respectivamente [189]. Estos compuestos son característicos de la oxidación parcial del tolueno, específicamente ocurren a través de la reacción con el oxígeno adsorbido y generan el rompimiento de la molécula del tolueno. Finalmente, a 350 y 400°C se observan señales características a los 1505, 1620 y 1754 cm^{-1} , los cuales podrían ser atribuidos a la vibración antisimétrica del enlace del benzoato y al C=O de algunos aldehídos

[189], los cuáles finalmente se transforman, según la literatura, en anhídrido maleico [199] para finalmente producir CO₂ y agua.

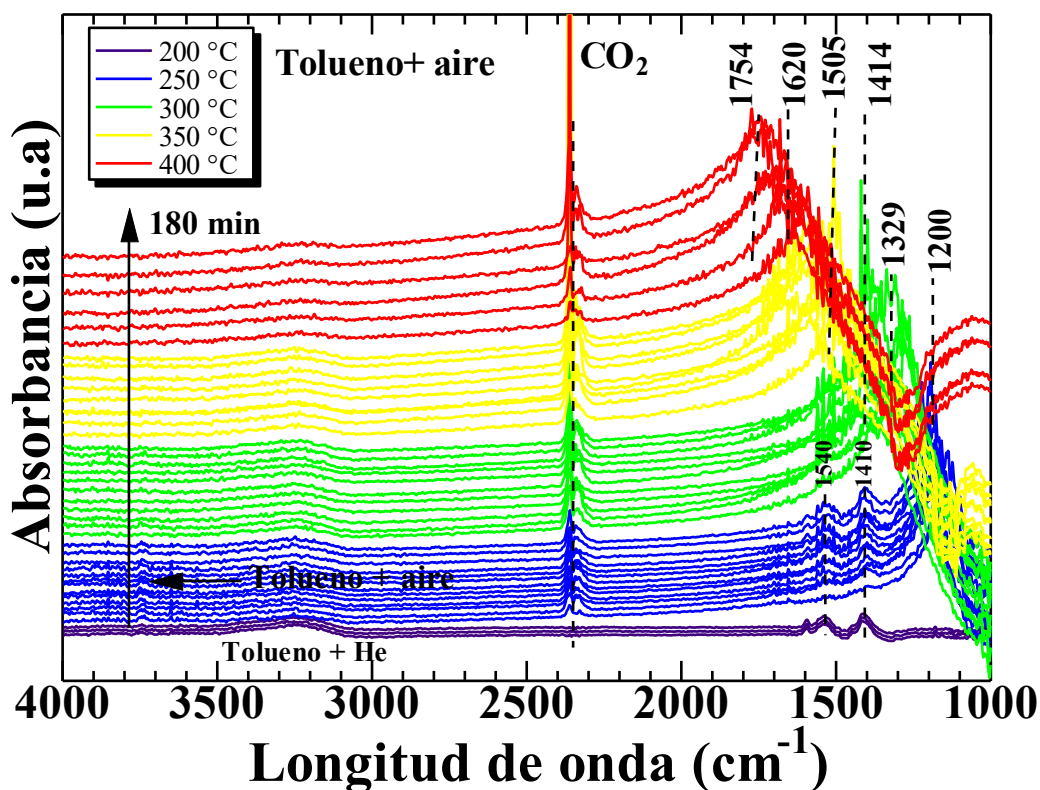


Figura 54. Espectros de la oxidación catalítica de tolueno sobre Ce=0.50.

4.8.4. Mecanismo de reacción de tolueno

Hoy en día, la oxidación catalítica del tolueno es un proceso muy sofisticado. Este proceso se deriva de los diferentes tipos de catalizadores que puedan utilizarse, tal como se observó para los catalizadores Ce=0.00 y Ce=0.50, los cuales destacan que la adsorción y la desorción del tolueno sobre la superficie del catalizador es diferente. Por esta razón, muchos intermediarios pueden ser generados en los catalizadores, por esta razón, el mecanismo de reacción para los óxidos mixtos no es totalmente clara. Por lo tanto, en el presente trabajo se estudió el mecanismo de reacción en los óxidos mixtos con estructura perovskita utilizando catalizadores de Ce-Mn.

Ha sido reportado previamente que la oxidación de tolueno es un proceso de oxidación sucesivo en el cual se pueden producir intermediarios como ácido benzoico, benzaldehído, benzoatos y algunas especies aldehídos para finalmente ser oxidados hasta CO₂ y agua [189,190].

Durante el proceso de oxidación estudiado previamente en la Sección anterior para el catalizador Ce=0.50 siendo el más activo, primeramente, el tolueno fue adsorbido en la superficie del catalizador. Posteriormente, la molécula reaccionó

con las especies activas de oxígeno para producir la oxidación del grupo metilo para producir el ácido benzoico. Del mismo modo, las especies de oxígeno activas, reaccionan con el ácido benzoico para producir benzaldehído, benzoatos y las especies aldehídos. Finalmente, cuando las especies aldehídos reaccionan con el oxígeno activo en la superficie del catalizador, esto produce la división del anillo aromático y la formación del anhídrido maleico el cual puede ser oxidado completamente a CO_2 y agua, este comportamiento puede ser claramente observado en la Figura 54 y representado en el esquema de la Figura 55.

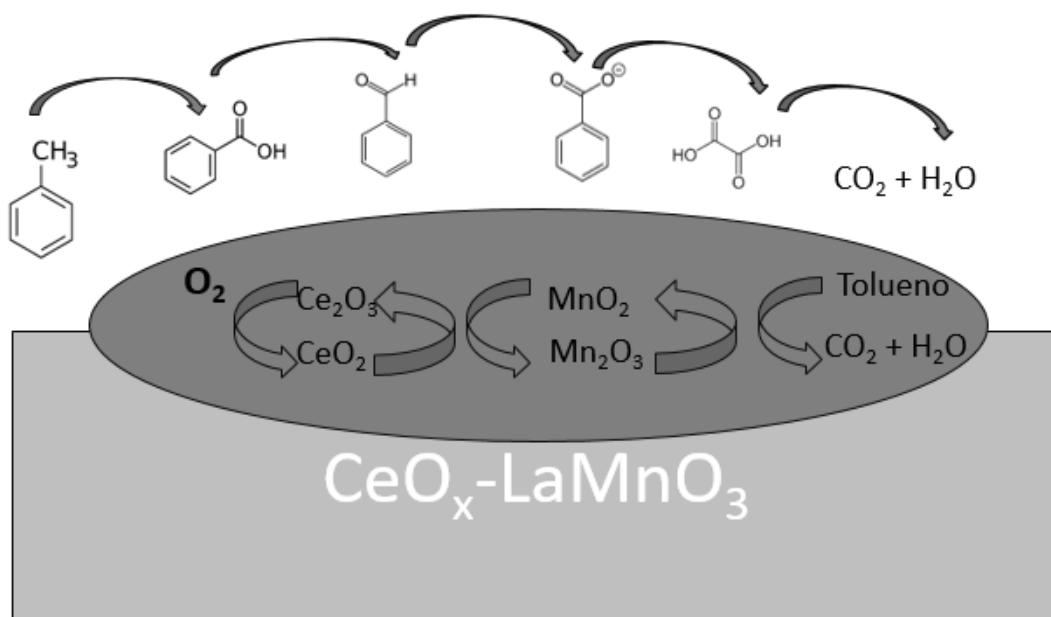


Figura 55. Esquema representativo del mecanismo de reacción por medio del catalizador $\text{Ce}=0.50$.

La reacción de estos intermediarios es promovida por las especies de oxígeno *lattice* provocadas principalmente por la pérdida del oxígeno en los óxidos metálicos de Ce-Mn siendo donados a la molécula del tolueno para provocar la oxidación. Adicionalmente, el oxígeno molecular puede absorberse en la superficie de Ce-Mn para así eventualmente rellenar las vacancias de oxígeno creadas en el proceso oxidativo. Por esta razón, la eficiencia de la reacción catalítica está dada por el grado de oxidación-reducción y la capacidad de desorción de los catalizadores para la oxidación de tolueno, así pues, se debe tomar en cuenta que la reducibilidad a bajas temperaturas y la movilidad del oxígeno *lattice* mejoran la actividad catalítica para los catalizadores $\text{La}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{MnO}_3$.

V. Conclusiones y productos derivados del presente trabajo de tesis.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de Tesis de Maestría están referidos a síntesis de catalizadores activos y estables para el proceso de oxidación de hollín y tolueno resaltando las especies de Ce y Mn presentes en la superficie de los mismos y elucidar el posible mecanismo de reacción de ambos procesos catalíticos. Además, surgen algunas cuestiones que deberán ser estudiadas más a detalle con el fin de comprender el proceso catalítico utilizando éste tipo de catalizadores.

En relación con los catalizadores sintetizados en el presente trabajo se logró obtener buenos resultados, comparables con la literatura existente para su aplicación en la oxidación catalítica de hollín y tolueno mediante la incorporación o la impregnación de Ce en catalizadores con estructura perovskita del tipo manganita de lantano (LaMnO_3) esto debido a sus propiedades físico-químicas descritas previamente; las conclusiones específicas del trabajo de investigación de muestra a continuación.

5.1. Conclusiones

Caracterización físico-química de los catalizadores

Mediante la difracción de rayos X (DRX) se identificó que por medio de la reacción hidrotermal se obtuvo satisfactoriamente la síntesis de los catalizadores con Ce incorporado $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0.00, 0.05, 0.10, 0.30$ y 0.50) ya que el catalizador etiquetado como $\text{Ce}=0.00$ mostró las reflexiones características de la LaMnO_3 . Además, se identificó que cuando $\text{Ce}\leq 0.10$, los catalizadores muestran reflexiones características de la LaMnO_3 y muestran un ligero desplazamiento en ellas en 2θ . Sin embargo, cuando $\text{Ce}\geq 0.30$, el desplazamiento en las reflexiones hacia ángulos más elevados es más evidente, lo que confirma la incorporación de Ce en la estructura LaMnO_3 y se detecta la formación del CeO_x lo que podría demostrar la presencia de dos fases en el catalizador produciendo $\text{CeO}_x\text{-LaMnO}_3$. Adicionalmente, el parámetro de red para los catalizadores dopados disminuye proporcionalmente con el contenido de Ce, mostrando una evidencia adicional de la incorporación del Ce en la estructura de LaMnO_3 ya que, esta disminución está relacionada con los radios iónicos de las especies de Ce^{4+} y Ce^{3+} que sustituyen al La^{3+} en la estructura de la perovskita. La incorporación del Ce en la perovskita también fue confirmada por TEM ya que los catalizadores dopados $\text{Ce}\geq 0.30$ presentaron un aumento en evidente en el valor de *d spacing* atribuido a la incorporación del Ce en la estructura de la LaMnO_3 , y la formación de nuevos *d spacing* asociados a la fase atribuida a la formación del Ce_2O_3 superficial lo que corrobora los resultados de DRX.

Por otro lado, para los catalizadores impregnados se presentaron dos fases, una con reflexiones características de LaMnO_3 sin mostrar una alteración en los ángulos 2θ , acompañadas de reflexiones características de CeO_2 lo que confirma la presencia del óxido metálico impregnado sobre el soporte catalítico de LaMnO_3 . Adicionalmente y a diferencia de los catalizadores dopados, los catalizadores impregnados no muestran una diferencia en los parámetros de la red atribuido a que no produce una distorsión en la estructura, debido a que,

como se ha mencionado anteriormente, el óxido metálico se encuentra sobre la superficie de la LaMnO_3 que es utilizado como un soporte. De la misma manera, para los catalizadores impregnados la presencia de dos fases, una impregnada y una de soporte, fue identificada por la técnica de TEM ya que tal como se ha mencionado el soporte de LaMnO_3 no presentó un cambio en el valor de d spacing y adicional se observó otra fase con un valor de d spacing de 0.164 nm atribuido al plano (311) del CeO_2 para todos los catalizadores impregnados.

Por medio de la técnica de MEB-EDS se demostró que el contenido de Ce no influye en la morfología de los catalizadores sintetizados dopados o impregnados, ya que presentaron una morfología muy similar con un tamaño de partícula en el rango de 100-150 nm a excepción del catalizador $\text{Ce}=0.50$, el cual se presentó un ligero aumento en el tamaño de partícula en el rango de 150-200 nm atribuido a la aglomeración del CeO_x en la superficie para los catalizadores dopados. Mientras que los catalizadores impregnados mostraron un tamaño de partícula en el rango de 150-250 nm; con los anterior, se concluye que la adición del Ce no ejerce un impacto substancial en la morfología durante la síntesis de los catalizadores por el método hidrotermal, sin embargo, la formación de CeO_x produce un incremento en el tamaño de partícula, pero no en la morfología. Adicionalmente al incrementar el tamaño en los catalizadores impregnados en comparación con los dopados, el estado de las especies de Ce si influye en el tamaño de partícula siendo mayor cuando se agrega Ce en forma de impregnación. Otra conclusión importante obtenida a través de las propiedades texturales es que el contenido de Ce no ejerce un efecto substancial superficial y la distribución del tamaño de poro ya que los valores de estas propiedades son muy similares entre los catalizadores dopados presentando todos una isoterma del tipo IV y una histéresis característica de la condensación capilar típica en los materiales sólidos mesoporosos. De lo anterior, también es posible concluir que el método de síntesis utilizado en el presente trabajo es reproducible independientemente del contenido de Ce. Por otro lado, en el caso de los catalizadores impregnados se concluye que el área superficial es inversamente proporcional al contenido de Ce, por lo tanto, un exceso del metal impregnante inhibe el crecimiento del área superficial. Añadiendo, los catalizadores CI no mostraron histéresis y una distribución de tamaño de poro no definido, lo que confirma la aglomeración del CeO_2 y que la forma de las especies de Ce, ya sea dopado o impregnado si influyen en las diferentes propiedades del catalizador incluyendo las texturales.

La relación Ce/Mn y O/Mn demostró una relación aceptable en los catalizadores dopados demostrando la presencia de las especies de Ce y Mn en la superficie de los catalizadores siendo más evidente la presencia de Mn en el catalizador identificado como $\text{Ce}=0.30$. En comparación para los catalizadores impregnados, las relaciones de Ce/Mn y O/Mn incrementaron considerablemente, esto es atribuido a la formación del CeO_2 superficial ya que éste incremento en las relaciones es proporcional a la cantidad de Ce agregado. Siguiendo con la caracterización de especies en superficie, por la técnica XPS podemos concluir que, la incorporación del Ce en los catalizadores dopados promueve la relación de $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{lat}}$ provocada por los estados de oxidación Ce^{3+} o

Ce^{4+} , además, las especies de Mn^{4+} que podrían fungir como especies activas para la movilización del oxígeno. Por otro lado, en los catalizadores impregnados las especies encontradas fueron principalmente Ce^{4+} lo cual favorece la formación de especies Mn^{4+} acompañadas de la presencia de O_{ads} .

En la caracterización de H_2 -TPR se encontró que las especies para los catalizadores dopados indican que las propiedades redox de éstos son favorecidos mediante la incorporación del Ce en la estructura de la perovskita, sobre todo, cuando existe la formación de la fase CeO_x ($\text{Ce} \geq 0.30$). Además, las especies presentes de Mn demostraron estar presentes en superficie, como se demostró por las técnicas de EDS y XPS, y ser fácilmente reducibles a bajas temperaturas de alrededor de 423°C debido a su forma de Mn^{4+} promocionada por el dopaje con Ce. Del mismo modo, los catalizadores impregnados demostraron que la adición del Ce es proporcional al consumo de H_2 ya que está relacionado con formación de CeO_2 en la superficie del catalizador y es una característica intrínseca del Ce su capacidad de atraer el oxígeno. Además, a medida que el Ce es añadido en los catalizadores, la temperatura de reducción se incrementa debido a que las especies de Mn superficial se ven reducidas por la impregnación del CeO_2 , lo que podría afectar la actividad catalítica.

Reacción de oxidación catalítica del hollín

Para la reacción de oxidación del hollín relacionada con los catalizadores dopados se demostró que independientemente del contenido de Ce y del tipo de contacto (íntimo o ligero) todos tienden a tener alta selectividad hacia CO_2 ($\geq 98\%$) en condiciones $20\% \text{O}_2/\text{N}_2$. Sin embargo, el catalizador que demostró obtener un mejor comportamiento en ambos tipos de contacto, fue aquel etiquetado como $\text{Ce}=0.30$ con una $T_{90}=440^\circ\text{C}$ y $T_{90}=576^\circ\text{C}$ para contacto íntimo y ligero respectivamente, este comportamiento, además de ser comparable con la literatura existente, es atribuido a la interacción de las especies Ce^{3+} y Mn^{4+} presentes en las dos fases de CeO_x y LaMnO_3 . En el mecanismo de reacción es importante la relación de Ce^{3+} y Mn^{4+} , ya que coadyuvan al favorecimiento de la sinergia redox del Ce-Mn favoreciendo la transferencia de electrones, induciendo así la generación de oxígeno adsorbido, lo que contribuye a la regeneración de oxígeno.

La reacción catalítica a bajas P_{O_2} ($5\% \text{O}_2/\text{N}_2$) demostró que los catalizadores etiquetados como $\text{Ce}=0.30$ presentaron una actividad catalítica favorable a pesar de las condiciones desfavorables de oxígeno en ambos tipos de contacto con valores de $T_{90}=470^\circ\text{C}$ para contacto íntimo y $T_{90}=626^\circ\text{C}$ para el contacto ligero, demostrando que la movilidad de oxígeno *bulk* se ve reducida a bajas P_{O_2} y la disponibilidad de oxígeno en fase gas no es suficiente para rellenar las vacancias de oxígeno generadas en la superficie. Adicionalmente, es muy importante concluir que los catalizadores identificados como $\text{Ce}=0.30$, no demostraron una desactivación substancial después de tres ciclos catalíticos aún en condiciones desfavorables de oxígeno, lo que demuestra una buena estabilidad ante los catalizadores actualmente reportados en la literatura.

Los catalizadores impregnados, también demostraron una actividad catalítica selectiva hacia CO_2 ($\geq 98\%$) para todas las muestras en contacto íntimo y no mostraron una diferencia substancial en la actividad catalítica, sin embargo, el catalizador más activo en el contacto íntimo fue aquel identificado como $\text{Cl}=0.10$ con $T_{90}=463^\circ\text{C}$, esto atribuido principalmente a que presentó un mayor tamaño de volumen de poro entre los catalizadores. A pesar que, los catalizadores impregnados muestran las especies de Ce^{4+} y Mn^{4+} que favorecen la capacidad de almacenamiento de oxígeno y favorecen la actividad catalítica de hollín; el tamaño de volumen de poro es menor para todos los catalizadores a excepción de $\text{Cl}=0.10$ que muestra un tamaño de volumen de poro comparable con los catalizadores dopados ($0.19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), lo contribuye al contacto de catalizador/hollín y logrando que el oxígeno pueda tener contacto con el hollín con mayor facilidad.

La actividad catalítica para el catalizador $\text{Cl}=0.10$ evaluada a $5\% \text{ O}_2/\text{N}_2$ obtuvo una $T_{90}=498^\circ\text{C}$, esto indica que el principal factor de oxidación para las muestras Cl es el oxígeno adsorbido a bajas temperaturas favorecido por las especies de Ce^{4+} y Mn^{4+} para estos catalizadores. Por último, éste catalizador fue evaluado durante tres ciclos catalíticos consecutivos y no mostraron una desactivación considerable después de éstos, lo que demuestra que pueden ser reciclados al menos hasta por tres ciclos catalíticos sin demostrar una desactivación.

Reacción de oxidación catalítica del tolueno

En relación con la reacción de oxidación del tolueno para los catalizadores dopados, fue aquel identificado como $\text{Ce}=0.50$ el que presento mejor actividad catalítica con una $T_{90}= 324^\circ\text{C}$. Estos resultados pueden ser atribuidos a diversos factores, entre ellos las especies de Ce^{3+} y Mn^{4+} presentes en la superficie y la reducibilidad que pueden presentar estos catalizadores en conjunto con el área superficial de este catalizador. Es importante recalcar que estos catalizadores demostraron buena estabilidad durante tres ciclos consecutivos y sin mostrar una desactivación substancial. Del mismo modo, la estabilidad durante 24 h de reacción demostró que los catalizadores no presentan una desactivación en función del tiempo aún a bajas temperaturas de reacción. Esta estabilidad a bajas temperaturas corrobora que las especies superficiales del Mn contribuyen a la reacción de oxidación según el mecanismo Mars Van Krevelen siendo el sitio activo de los catalizadores dopados favorecidos por las especies del Ce.

Adicionalmente, haciendo un comparativo con los catalizadores dopados, los catalizadores impregnados, no demostraron una actividad catalítica favorable para la reacción catalítica del tolueno en comparación con el catalizador etiquetado como $\text{Cl}=0.00$, sin embargo, presentan conversión favorable en comparación con el tolueno sin catalizador. Este comportamiento se atribuye a la baja área superficial y a la baja disponibilidad de los sitios activos de Mn en este tipo de catalizadores. La evaluación de la actividad catalítica a $5\% \text{ O}_2/\text{N}_2$ también se llevó a cabo, resaltando que presenta una alta selectividad hacia CO_2 independientemente de la concentración atmosférica de oxígeno. Esto confirmo

que los parámetros más importantes para la reacción catalítica del tolueno en los catalizadores dopados están las especies de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ que a su vez contribuyen a la movilidad de oxígeno. Finalmente, los catalizadores impregnados demostraron que la deficiencia de oxígeno presente en estos catalizadores a bajas temperaturas y la baja capacidad redox de éstos hace que la desactivación sea más notoria en ausencia de oxígeno.

Finalmente, mediante la técnica de DRIFT se elucidó el mecanismo de reacción utilizando el catalizador etiquetado como Ce=0.00 y el Ce=0.50, el catalizador estándar y el más activo respectivamente. La adsorción de tolueno sobre cada uno de los catalizadores fue distinta, lo que contribuye a la parcial adsorción del tolueno para los catalizadores Ce=0.00, en cambio, la muestra Ce=0.50 muestra completamente la adsorción de tolueno. Cada uno de ellos demostró diferentes subproductos de oxidación, esto debido principalmente a las fases formadas en los catalizadores, los sitios activos. El proceso de oxidación del tolueno puede representarse primeramente por la oxidación del metilo, posteriormente se aprecia la aparición de especies anhídridas y al incrementar la temperatura hasta 250°C se oxida esta especie, posteriormente la oxidación del benzaldehído y del benzoato se lleva a cabo a 300°C por la participación del oxígeno adsorbido, finalmente a 350 y 400°C se lleva la oxidación completa de las especies de benzoato y el anhídrido maleico, que finalmente es convertido hacia CO_2 y agua. Cabe mencionar que las temperaturas de reacción son comparables con los catalizadores tipo perovskita reportados en la literatura existente.

Con lo anterior, se puede concluir que en el presente trabajo se logró la síntesis y caracterización de catalizadores a base de $\text{CeO}_x\text{-LaMnO}_3$ de forma reproducible, los cuales fueron activos y selectivos hacia CO_2 en las reacciones de oxidación de hollín y tolueno, además de presentar estabilidad aceptable aún y después de tres ciclos de reacción y condiciones desfavorables de oxígeno. Se concluye que la presencia de Ce como metal dopante o incorporado en la estructura del catalizador, sumado a la presencia de Mn superficial, incrementa la actividad del mismo en comparación con los catalizadores impregnados, los cuales ven reducida su actividad catalítica debido a la ausencia de Mn superficial. Se logró identificar y proponer los mecanismos de reacción para cada contaminante proponiendo una alternativa perteneciente a la ingeniería ambiental para la mitigación de las emisiones atmosféricas que pueden ser aplicada en fuentes fijas o móviles y que resultaría de bajo costo y similar actividad en comparación de las alternativas existentes a base de metales nobles.

5.2. Productos obtenidos en el presente trabajo de tesis

Durante los dos años del proyecto de Tesis titulado “Oxidación catalítica de hollín y tolueno utilizando óxidos mixtos de Ce-Mn como catalizadores” se han obtenido algunos logros y aportes extra al trabajo de escritura de la Tesis. A continuación, se enlistan los productos obtenidos a partir del trabajo realizado durante dos años.

La aportación más importante que se ha hecho es la publicación del artículo titulado “*Evaluation of the catalytic oxidation of soot by CeO_x-LaMnO₃ at different O₂ pressures synthesized by ultrasonic-assisted hydrothermal method*” publicado en la revista *Environmental Science and Pollution Research* clasificada en el cuartil Q1-Q2 y con un Factor de Impacto 2.9-3.2. Este artículo se puede encontrar en ***Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 15475–15487** ó a través del siguiente enlace: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-08003-z>

Environmental Science and Pollution Research
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-08003-z>

RESEARCH ARTICLE

Evaluation of the catalytic oxidation of soot by CeO_x-LaMnO₃ at different O₂ pressures synthesized by ultrasonic-assisted hydrothermal method

Eddy Jonatan Moreno-Román¹ · Arquímedes Cruz-López¹ · Celestino García-Gómez² · Rodolfo Zanella³ · Santiago Iván Suárez-Vázquez¹

Received: 14 October 2019 / Accepted: 5 February 2020
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract
In this work, the synthesis of catalyst with perovskite structure and chemical formula La_{1-x}Ce_xMnO₃ at x = 0–0.5 were successfully obtained by an ultrasonic-assisted hydrothermal method. Results show that the addition of Ce in La_{1-x}Ce_xMnO₃ have not substantial effect in textural and morphological properties; however, the formation of a new crystalline phase with final composition CeO₂-La_{1-x}Ce_xMnO₃ was detected at values x ≥ 0.3. All synthesized catalysts were tested in the soot oxidation under both, loose and tight contact in 20% O₂/N₂ or 5% O₂/N₂ atmospheres. CeO₂-La_{1-x}Ce_xMnO₃ at x = 0.3 resulted in the best catalytic activity with activation energy values of 57.9 kJ mol⁻¹. The interaction between Ce⁴⁺ and Mn⁴⁺ species in this catalyst can transfer electrons generating Mn³⁺ and Ce³⁺. This reduction from Mn⁴⁺ to Mn³⁺ is accompanied by migration of vacancies to the surface promoting the adsorbed oxygen from the gas phase, need for balancing the chemical states. By increasing the temperature above 300 °C, the bulk oxygen migration to the surface is enhanced being the responsible for the oxygen availability. The formation of CeO₂-La_{1-x}Ce_xMnO₃ promotes a stable redox cycle allowing the reusability of this catalyst even at low oxygen pressures after three different reaction cycles.

Keywords Perovskite · Ultrasonic-assisted hydrothermal · Soot catalytic combustion · Bulk oxygen mobility · Redox properties · Solid solution

Introduction
It is well known that the global demand to satisfy basic human necessities such as transportation, energy production, and agricultural activities have caused an increase in petroleum base fuels consumption. The incomplete combustion of these types of fuel generates atmospheric soot particles emissions that are associated with serious environmental problems such as global warming as well as cardiovascular and respiratory diseases, lung cancer, and death (Deng et al. 2019; Fang et al. 2018; Singh et al. 2019). In order to decrease these negative effects, soot catalytic oxidation has been proposed as a good alternative for both gasoline direct injection (GDI) and diesel engines. Because of the severity of this problem, several regulations such as tier 3 from United States-Environmental Protection Agency (US-EPA) contemplates that 100% of vehicles will achieve less than 3 mg mi⁻¹ of particulate matter emissions in 2022. In Europe, Euro 6 established maximum standard emission below the 4.5 mg km⁻¹ of particulate matter for vehicles class I and II (Nesbit et al. 2016); thus, in order to achieve these regulations, several alternatives for soot catalytic oxidation must be developed. It is also worthy to mention that unfortunately in several countries including Mexico,

Responsible editor: Santiago V. Luis

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11356-020-08003-z>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Santiago Iván Suárez-Vázquez
santiago.suarezv@unl.edu.mx; ssuarezvazquez@gmail.com

¹ Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad S/N, Cd. Universitaria, 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

² Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Agronomía, Financiero Villa, S/N, 66050 General Escobedo, Nuevo León, México

³ Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, C.U., 04510 Ciudad de México, México

Published online: 19 February 2020


 Springer

Figura 56. Página principal del artículo publicado.

Actualmente, se está trabajando con la escritura de un nuevo artículo correspondiente a la oxidación de tolueno, este proceso ya está en su versión final. La fecha de envío para revisión está prevista para finales de agosto o principios de septiembre.

Además del trabajo con artículos, se han asistido a dos congresos internacionales en los cuales se ha participado como expositor oral para el trabajo relacionado con la oxidación catalítica del hollín.

En el XXVIII *International Materials Research Congress (IMRC)*, Cancún, México se participó mediante la presentación oral titulada ***“Effect of Ce-doping in $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ for the catalytic soot oxidation”***, a continuación, se anexa la carta de aceptación y la constancia de exposición.



Figura 57. Carta de aceptación al congreso IMRC.

August 2019

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that Eddy Jonatan Moreno Roman, Arquimedes Cruz-López, Celestino Garcia Gomez, Santiago Iván Suárez-Vázquez presented the contribution: EFFECT OF Ce-DOPING IN $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ FOR THE CATALYTIC SOOT OXIDATION. as Oral modality, in the Advanced Catalytic Materials: Nano and Bulk Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Sincerely,



Heberto Balmori Ramirez
President



Figura 58. Constancia de participación del IMRC.

Además, también se participó en el V Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde, Monterrey, México mediante la ponencia oral titulada como “Catalytic diesel soot oxidation using Ce-Mn mixed oxides with perovskite structure” y se anexa la constancia de participación y de exposición siendo la Figura 59 y 60 respectivamente.



Figura 59. Constancia de asistencia otorgada por la Facultad de Ciencias Químicas.



Figura 60. Constancia otorgada como ponente.

Por otro lado, se ha participado en el *Seminario Interno de la Facultad de Ingeniería Civil* como ponente con el trabajo titulado “*Oxidación catalítica de hollín y tolueno utilizando óxidos mixtos de Ce-Mn como catalizadores*”

Adicional a las participaciones como ponente oral, se realizó una estancia de investigación a la Universidad Claude Bernard Lyon 1, específicamente al Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON). Esta estancia fue gracias a la *Beca Mixta* otorgada por CONACYT 2019-000016-01NACF-00790 (véase en la Figura 61) que me permitió culminar el estudio de Tesis enfocado en la *oxidación de Tolueno*.



Figura 61. Carta de aceptación de la Beca de Movilidad Extranjera.

VI. RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO

Durante el presente trabajo de tesis, surgieron algunas cuestiones importantes, tanto en la parte metodológica como en las técnicas de caracterización.

Como bien se ha mencionado anteriormente, los catalizadores presentaron resultados importantes y comparables ante la literatura ya existente. A pesar de ello, la literatura ha ido avanzando con nuevos catalizadores los cuales logran disminuir aún más la temperatura de oxidación para hollín y tolueno, por tal motivo, se proponen las siguientes recomendaciones:

6.1. Para los catalizadores dopados

- Buscar modificar la morfología de los catalizadores, ya sea cambiar el tipo de morfología o buscar el incremento del área superficial para así poder lograr un incremento en los sitios activos de los catalizadores.
- Estudiar otras variables tales como el tiempo de sonificación.
- Estudiar el efecto de la síntesis hidrotermal y el de sonificación.

6.2. Para los catalizadores impregnados

- Buscar la impregnación de estos óxidos en materiales porosos que puedan incrementar el área superficial, esto con el fin de estudiar la reacción de tolueno con otro tipo de catalizadores.
- Añadir otro impregnante además del Ce, tales como Co, Cu u otro metal de transición para la oxidación de tolueno.

6.3. Técnicas de caracterización

- Realizar una segunda parte de los análisis de H₂-TPR, ya que los que se realizaron deberán ser corroborados y completados con las muestras faltantes.
- Buscar completar las técnicas de caracterización con algunas como ICP-MS, la caracterización de O₂-TPD y, sobre todo, la técnica de *In-situ* DRIFTS que es la técnica más fuerte utilizada para la elucidación del mecanismo de reacción del tolueno.
- A pesar de realizar estos estudios, el mecanismo de reacción no está del todo claro, por lo tanto, habrá que seguir realizando otros estudios tales como el uso de espectrometría de masas que permita lograr la identificación correcta de las especies obtenidas para estos catalizadores.

VII. Referencias

1. R. Galindo-Uriarte, A. Angulo Rogríguez, "Biología Humana y Salud." Pp. 1–335, 2011.
2. C. M. González, "Neumoconiosis," *Serv. Neumol. Ocup.*, vol. 8, pp. 43–44, 2005.
3. D. Zhao, H. Chen, X. Li, and X. Ma, "Air pollution and its influential factors in China's hot spots," *J. Clean. Prod.*, vol. 185, pp. 619–627, 2018.
4. C. Li, Z. Wang, B. Li, Z.-R. Peng, and Q. Fu, "Investigating the relationship between air pollution variation and urban form," *Build. Environ.*, 2018.
5. U.S. EPA. Integrated Science Assessment (ISA) for Particulate Matter (Final Report, Dec 2009). EPA/600/R-08/139F, 2009.
6. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2017). Tipos de fuentes de contaminantes atmosféricos: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/396/tipos.html>
7. J. Lelieveld, J. S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki, and A. Pozzer, "The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale," *Nature*, vol. 525, no. 7569, pp. 367–371, 2015.
8. SEMARNAT, "Programa de gestión para mejorar la calidad del aire del Estado de Nuevo León," *Secr. Del Medio Ambient. Del Gob. Nuevo León*, 2016.
9. C. De Diputados, D. H. Congreso De, L. A. Unión, Ú. Reforma, and N. Ley, "Ley General Del Equilibrio Ecológico Y La Protección Al Ambiente," pp. 1–135, 2018.
10. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2017). Tipos de fuentes de contaminantes atmosféricos: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/396/tipos.html>
11. Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios. (2017). Clasificación de los contaminantes del aire. Sitio web: <https://www.gob.mx/cofepris/acciones-y-programas/2-clasificacion-de-los-contaminantes-del-aire-ambiente>.
12. S. Li, R. Kato, Q. Wang, T. Yamanaka, T. Takeguchi, and W. Ueda, "Soot trapping and combustion on nanofibrous perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ catalysts under a continuous flow of soot," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 93, no. 3–4, pp. 383–386, 2010.
13. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Gas Natural y energía. Sitio web: <https://energia.gob.es/gas/Gas/Paginas/gasnatural.aspx>.
14. G. Qi and R. T. Yang, "Characterization and FTIR studies of MnO_x - CeO_2 catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 ," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 40, pp. 15738–15747, 2004.
15. C. Sheridan. (2018). Óxidos de azufre. Gulf Coast Environmental. Sitio web: <http://gcesystems.mx/oxidos-de-azufre/>.
16. Y. M. A. Araizaga, A.E. Mancilla, "Volatile Organic Compound Emissions from Light-Duty Vehicles in Monterrey, Mexico: a Tunnel Study," *Int. J. Environ. Res.*, vol. 7, no. 2, pp. 277–292, 2013.
17. B. Benavides, H. Oswaldo, L. Aristizabal, and G. Esperanza, "Información técnica sobre Gases de Efecto Invernadero y el cambio climático.," *Ideam*, pp. 1–102, 2007.

18. W. Sun, X. Liu, and X. Chen, *Methane Oxidizing Bacteria and Its Potential Application of Methane Emission Control in Landfills*, vol. 3, no. Zheng 2013. Springer Singapore.
19. S. Zhang, R. Karthikeyan, and S. D. Fernando, "Low-temperature biological activation of methane: structure, function and molecular interactions of soluble and particulate methane monooxygenases," *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*, vol. 16, no. 4, pp. 611–623, 2017.
20. A. S. Savvichev *et al.*, "Light-Dependent Methane Oxidation Is the Major Process of the Methane Cycle in the Water Column of the Bol'shie Khruslomeny Polar Lake," vol. 88, no. 3, pp. 370–374, 2019.
21. Department of Health and Human Services. (2009). Carbon monoxide poisoning. Sitio web: <https://www.cdc.gov/co/es/faqs.htm>.
22. Kinoshita H, T"urkan H, Vucinic S, Naqvi S, Bedair R, Rezaee R, Tsatsakis A. (2020) Carbon monoxide poisoning, Toxicology Reports. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2020.01.005>.
23. H. G. Riveros, E. Cabrera, and P. Ovalle, "Vehicle inspection and maintenance, and air pollution in Mexico City," *Transp. Res. Part D Transp. Environ.*, vol. 7, no. 1, pp. 73–80, 2002.
24. T. Y. Wong, "Smog induces oxidative stress and microbiota disruption," *J. Food Drug Anal.*, vol. 25, no. 2, pp. 235–244, 2017.
25. P. J. Rye, "Modelling photochemical smog in the Perth region," *Math. Comput. Model.*, vol. 21, no. 9, pp. 111–117, 1995.
26. Centro de Monitoreo de la Calidad del Aire del Estado de Querétaro (cemcaq). (2017). Material particulado. Sitio web: <http://www.cemcaq.mx/contaminacion/particulas-pm>.
27. Esther Borrás. (2013). Caracterización del material particulado generado en reactores fotoquímicos y procedentes de muestras ambientales. Tesis.
28. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2011). Guía metodológica para la estimación de emisiones de PM_{2.5}. 2018, de SEMARNAT Sitio web: www.ine.gob.mx
29. Elias Sanidas *et al.* (2017). Air pollution and arterial hypertension. A new risk factor is in the air. *Journal of the American Society of Hypertension*, 11, 709-715.
30. Jing Huang. (2018). Impacts of air pollution wave on years of life lost: A crucial way to communicate the health risks of air pollution to the public. *Environment International*, 113, 42-49.
31. Gobierno de Aragón. (2018). Material Particulado. 2018, de Calidad de Aire de Aragón Sitio web: http://www.aragonaire.es/particulatematter.php?N_action=distribution
32. Hamid Reza *et al.* (2018). Risk assessment of particulate matters in a dentistry school using fuzzy inference systems. *Measurement*, 116, 257-263.
33. Environmental Protection Agency (1996), "Sampling of Ambient Air for Total Suspended Particulate Matter (SPM)". *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air*. EPA/625/R-96/010A.
34. Yingying Han *et al.* (2018). Maternal air pollution exposure and preterm birth in Wuxi, China: Effect modification by maternal age. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 157, 457-462.

35. European Commission (2004), "Second Position Paper on Particulate Matter". CAFE Working Group on Particulate Matter
36. Y. Feng, Y. Li, and L. Cui, "Critical review of condensable particulate matter," *Fuel*, vol. 224, no. February, pp. 801–813, 2018.
37. R. Zhang *et al.*, "Morphology and property investigation of primary particulate matter particles from different sources," *Nano Res.*, vol. 11, no. 6, pp. 3182–3192, 2018.
38. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Compuestos orgánicos volátiles. Sitio web: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/compuestos_organicos_volatiles.aspx. Antes era 26 (covs).
39. U.S. EPA. Volatile Organic Compounds 'Impact on Indoor Air Quality. Sitio web: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>
40. M. P. A. Corada, "Biogénicos De Especies Especie Arbóreas : Crecimiento E Biogénicos De Especies Especie Arbóreas : Crecimiento E," *Univ. Chile*, 2012.
41. U.S. EPA. Indoor Air Quality (IAQ) Technical Overview of Volatile Organic Compounds. Sitio web: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>.
42. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Actividades emisores de compuestos orgánicos volátiles. Sitio web: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/compuestos_organicos_volatiles.aspx.
43. Conserjería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible. Información Ambiental. Emisiones de compuestos orgánicos volátiles. Sitio web: <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/porta/web/menuitem.7e1cf46ddf59bb227a9ebe205510e1ca/?Vgnextoid=22fe6d15fad28310vgncvcm1000001325e50arcrd&vgnnextchannel=36e08c43b07d4310vgncvcm1000001325e50arcrd>.
44. European Union Risk Assessment Report. (2003). Toluene. 2018, de European Chemicals Bureau Sitio web: <https://echa.europa.eu/documents/10162/24a34bd6-55cd-4e28-ae24-5bae281bf3c2>.
45. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2015). Toluene. 2018, de ATSDR Sitio web: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp56-c1-b.pdf>
46. P. M. Stähelin, A. Valério, S. M. De A. Guelli Ulson de Souza, A. Da Silva, J. A. Borges Valle, and A. A. Ulson de Souza, "Benzene and toluene removal from synthetic automotive gasoline by mono and bicomponent adsorption process," *Fuel*, vol. 231, no. May, pp. 45–52, 2018.
47. Brugha R. et al. Outdoor air pollution and cystic fibrosis. *Paediatr Resp Rev* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.Prrv.2018.03.005>
48. Department of Health And and Australia government, *Environmental Health Risk Assessment*. Sitio web: <https://www1.health.gov.au/internet/main/publishing.nsf/content/A12B57E41>

[EC9F326CA257BF0001F9E7D/\\$File/Environmental-health-Risk-Assessment.pdf](#).

49. A. B. Vicente, P. Juan, S. Meseguer, C. Díaz-Avalos, and L. Serra, "Variability of PM₁₀ in industrialized-urban areas. New coefficients to establish significant differences between
50. A. Rangaswamy. (2015). Rare earth metal doped CeO₂-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures. *Journal of Rare Earths*, 33, 1162-1169.
51. European Commission. (2015). Air Quality Standards. 2018, de European Commission Sitio web: <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>
52. United States Environmental Protection Agency. (2017). National Ambient Air Quality Standards. 2018, de EPA Sitio web: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table#3>
53. Secretaría de Salud. (2014). Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} en el aire ambiente y criterios para su evaluación. 2018, de Secretaría de Salud Sitio web: <http://siga.jalisco.gob.mx/aire/normas/NOM-025-SSA1-2014.pdf>
54. Secretaría de Salud. (1993). Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre (SO₂). Valor normado para la concentración de dióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. 2018, de Secretaría de Salud Sitio web: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/022ssa13.html>
55. Secretaría de Salud. (1993). Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de nitrógeno (NO₂). Valor normado para la concentración de dióxido de nitrógeno (NO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. 2018, de Secretaría de Salud Sitio web: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/023ssa13.html>
56. Canada Standards. (2000). Respirable Particulate Matter Less Than or Equal to 10 Microns. Co-published by Health Canada., 1, 1.
57. Paul Chin et al. (2007). Kinetic Modeling of Photocatalyzed Soot Oxidation on Titanium Dioxide Thin Films. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 7598-7604.
58. Climate and Clean Air Coalition. (2016). Black Carbon. 2018, de CCAC Sitio web: <http://www.ccacoalition.org/ru/slcps/black-carbon>
59. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2015). Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero. Sitio web: <https://www.gob.mx/inecc/articulos/presentacion-de-los-resultados-del-inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero-152782>
60. Instituto Nacional de Geografía y Estadística. (2017). Parque Vehicular en México. 2018, de INEGI Sitio web: <http://www.beta.inegi.org.mx/temas/vehiculos/>
61. Mohammad Miri. (2018). Ecotoxicology and Environmental Safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 165, 307-313.

62. Centro Mario Molina para Estudios Estratégicos sobre Energía y Medio Ambiente (CMM), 2015. Plan Integral de Calidad del Aire, Beneficios sociales por mejorar la calidad del aire en México: impactos a la salud y su valoración económica
63. SEDEMA. (2014). Inventario de emisiones de la CDMX. 2018, de Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México Sitio web: <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/flippingbook/inventario-emisiones-cdmx2014-2/mobile/IE-CDMX-2014.pdf>
64. SEMARNAT. (2016). Estrategia Nacional De La Calidad Del Aire. 2018, de Gobierno de la República Mexicana Sitio web: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/195809/Estrategia_Nacional_Calidad_del_Aire.pdf
65. Bond et al. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 118, 5380-5552
66. INECC, 2014. Valoración económica de los beneficios en la salud de la población que se alcanzarían por la reducción de las PM2.5 en tres zonas metropolitanas mexicanas. Http://www.inecc.gob.mx/descargas/dgicur/2014_pm2.5_ccsa_inecc.pdf
67. Instituto Mexicano para la Competitividad (IMCO). (2011). ¿Cuánto nos cuesta la contaminación del aire en México? Sitio web: <http://imco.org.mx/calculadora-aire/>.
68. World Bank Group, 2020. Incidence of COVID-19 and Connections with Air Pollution Exposure. Sitio web: <http://documents.worldbank.org/curated/en/462481587756439003/pdf/Incidence-of-COVID-19-and-Connections-with-Air-Pollution-Exposure-Evidence-from-the-Netherlands.pdf>
69. Statista, 2020. 11,000 Fewer Deaths in Europe Due to Clean Air. Sitio web: https://www.statista.com/chart/21587/deaths-avoided-due-to-lower-air-pollutant-exposure/?utm_source=Statista%20Global&utm_campaign=4a89f92e07-All+InfographTicker+daily+COM+AM+KW19+2020+We&utm_medium=email&utm_term=0_afecd219f5-4a89f92e07-307994973&fbclid=IwAR1Z5ZZzlxDaZkLWIDnT3sVK5O3v83no-1ZiDXRwnL-LGVu2ISD52J9zx78.
70. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. (2007). Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional del tolueno. 2018, de Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo Sitio web: http://www.insht.es/inshtweb/Contenidos/Documentacion/textosonline/Valores_Limite/Doc_Toxicologica/ficherosserie2/DLEP%2039.pdf
71. Paula Mariana Stähelin. (2018). Benzene and toluene removal from synthetic automotive gasoline by mono and bicomponent adsorption process. Fuel, 231, 45-52.
72. John Hannigan et al. (2010). Reproductive toxicology and teratology of abused toluene. Systems Biology in Reproductive Medicine, 186, 184-200.

73. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. (2015). Tolueno. 2018, de IDEAM Sitio web: <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018903/Links/Guia25.pdf>
74. Z. Sihaib et al. (2017). Manganese oxide-based catalysts for toluene oxidation. Applied Catalysis B: Environmental, 209, 689-700.
75. Environmental Protection Agency. (2015). TOXICOLOGICAL REVIEW OF TOLUENE. 2018, de EPA Sitio web: https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/toluene_toxicology_review_0118tr_3v.pdf
76. International programme on chemical safety. (2000). Toluene. 2018, de inchem sitio web: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc52.htm#subsectionnumber:3.2.1>
77. Allied Marketing Research. (2017). Global Toluene Market. 2018, de Allied Marketing Research Sitio web: <https://www.alliedmarketresearch.com/toluene-market>
78. Asociación Nacional de la Industria Química. (2012). Relevancia de la Industria Química. 2018, de ANIQ Sitio web: http://imef.org.mx/descargas/2014/marzo/4_benedetto_industria_quimica.pdf
79. Haibao Huang et al. (2015). Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. Catal. Sci. Technol., 5, 2649-2669.
80. Shuang Liu et al. (2016). Soot oxidation over CeO₂ and Ag/CeO₂: Factors determining the catalyst activity and stability during reaction. Journal of Catalysis, 337, 188-198.
81. Anne Marie Helmenstine. (2018). Adsorption Definition (Chemistry). 2018, de Thought Co. Sitio web: <https://www.thoughtco.com/definition-of-adsorption-605820>
82. Daniela Soledad Ponce Contreras. (2014). Biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos. 2018, de Universidad del Bio-Bio sitio web: <http://repobib.ubiobio.cl/jspui/bitstream/123456789/135/3/Ponce%20Contreras%20C%20Daniela.pdf>
83. Jesús Sánchez Martín. (2002). Biorremediación. 2018, de Universidad de Oviedo Sitio web:

http://ingenierosdeminas.org/docu/documentos/fundamentos_%20biorremediacion.pdf

84. Luisa Colina Irezabal. (2000). Filtración. 2018, de Universidad Autónoma Metropolitana
Sitio web:
<http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/mlci/filtracion.pdf>
85. E. Gonzo. (2011). Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Salta.
86. Peng Jiayi & Wang, Shudong. (2017). Performance and characterization of supported metal catalysts for complete oxidation of formaldehyde at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73, 282-291.
87. Xinhao Wu et al. (2018). Electrochimica Acta Perovskite oxide / carbon nanotube hybrid bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Electrochimica Acta*, 286, 47-54.
88. Calvin Bartholomew. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212, 17-60.
89. Hughmanick A & Bhowan A. (2011). Comparing Physisorption and Chemisorption Solid Sorbents for use Separating CO₂ from Flue Gas using Temperature Swing Adsorption. *Energy Procedia*, 4, 562–567.
90. Cura, M.V. “Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O. V”, tesis doctoral, CINDECA (Centro de Investigación de Ciencias Aplicadas “Dr. J. Ronco”). CONICET-UNLP, 2010, Disponible en: www.sedici.unlp.edu.ar
91. Leonardo Lizarraga et al. (2013). Low Temperature Toluene Oxidation Over Pt Nanoparticles Supported on Yttria Stabilized-Zirconia. *Catalysis Letters*, 143, 996–1002.
92. Sandrine Benard et al. (2013). Kinetics of the propene oxidation over a Pt / alumina catalyst. *Catalysis Communications*, 36, 63-66.
93. Doornkamp C. & Ponc V. (2000). The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 162, 19-32.
94. Feng, Z., *Catalysis Today* (2018),
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.039>
95. P. Micel et al. (2015). Effect of the morphological and surface properties of CeO₂-based catalysts on the soot oxidation activity. *Chemical Engineering Journal*, 278, 190-198.
96. Peng Liu et al. (2017). An efficient catalyst of manganese supported on diatomite for toluene oxidation: Manganese species, catalytic performance, and structure-activity relationship. *Microporous and Mesoporous Materials*, 239, 101-110.

97. Deboshree Mukherjee et al. (2016). CO and soot oxidation activity of doped ceria: Influence of dopants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 197, 105-115.
98. Sandrine Benard et al. (2013). Kinetics of the propene oxidation over a Pt / alumina catalyst. *Catalysis Communications*, 36, 63-66.
99. Verónica Bucalá. (2010). Reactores Químicos y Biológicos. 2018, de Universidad Nacional del Sur, Argentina Sitio web: <http://www.criba.edu.ar/cinetica/reactores/Capitulo%2010.pdf>
100. Conner, W. Curtis Falconer & John L. (1995). Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 95, 759-788.
101. Jorge Luis Iriqui Razcón. (2012). Luminiscencia térmica y ópticamente estimulada de nuevos fósforos de ZnO. Tesis de maestría, Universidad de Sonora, Disponible en <http://www.bidi.uson.mx/TesisIndice.aspx?tesis=21160>.
102. J.W. Morris, Jr. (2000). Chapter4: Defects in Crystals. 2018, de Berkeley, University of California Sitio web: <https://www.mse.berkeley.edu/groups/morris/MSE205/Extras/defects.pdf>
103. Monserrat Bizarro. (2013). Defectos cristalinos. 2018, de Universidad Nacional Autónoma de México Sitio web: <http://www.iim.unam.mx/mbizarro/6-Defectos%20cristalinos%202013-2.pdf>
104. Xueting Lin et al. (2018). Evolution of oxygen vacancies in MnOx-CeO2 mixed oxides for soot oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223, 91-102.
105. Camilo Andrés Perdomo Madrigal. (2014). Determinación de la movilidad y la capacidad de almacenamiento de oxígeno en óxidos mixtos de metales de transición y tierras raras. Tesis de Maestría. 2018, de Universidad Nacional de Colombia Sitio web: <https://core.ac.uk/download/pdf/77277161.pdf>
106. María de Lourdes Montes Rodríguez. (2007). Estudio termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias. 2018, de Instituto Politécnico Nacional Sitio web: <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/7096/MONTES.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Banghui
107. A. Martínez et al. (2001). María de Lourdes Montes Rodríguez. (2007). Estudio termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias. 2018, de Instituto Politécnico Nacional Sitio web: <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/7096/MONTES.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. 2018, de Universidad Nacional Autónoma de México Sitio web: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/OXIDACION-ALTATEMPERATURA.PDF>
108. Gulín Selda Pozan. (2012). Effect of support on the catalytic activity of manganese oxide catalysts for toluene combustion. *Journal of Hazardous Materials*, 221-222, 124-130.

109. J. Niu, H. Qian, J. Liu, H. Liu, P. Zhang y E. Duan. (2018). Process and mechanism of toluene oxidation using Cu_{1-y}Mn₂Ce_yO_x/sepiolite prepared by the co-precipitation method. *Journal of Hazardous Materials*, 357, 332-340.
110. C.H. Bartholomew (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212, 17-60.
111. L. Liu, Y. Wang y W. Fu. (2017). Highly selective detection of sulfide through poisoning silver nanoparticle catalysts. *Sensors Actuators, B Chem.* 247, 414-420.
112. Juan Conesa Ferrer. (2010). Diseño de reactores heterogéneos. 2018, de Universidad de Alicante Sitio web: <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/15296>
113. Deboshree M. & Benjaram R. (2018). Noble metal-free CeO₂-based mixed oxides for CO and soot oxidation. *Catalysis Today*, 309, 227-235.
114. Y. Zeng, Y. Wang, Y. Meng, F. Song, S. Zhang, and Q. Zhong, "The effect of preparation method on oxygen activation over Pt/TiO₂ catalysts for toluene total oxidation. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 730, no. April, pp. 95–99, 2019.
115. Y. Wei, J. Jiao, X. Zhang, B. Jin, Z. Zhao, J. Xiong, Y. Li, J. Liu y J. Li. (2017). "Catalysts of self-assembled Pt@CeO₂- δ -rich core-shell nanoparticles on 3D ordered macroporous Ce_{1-x}Zr_xO₂ for soot oxidation: nanostructure-dependent catalytic activity. no. 2, 4558–4571.
116. Y. Da, L. Zeng, C. Wang, T. Mao, R. Chen, C. Gong y G. Fan. (2018) Catalytic oxidation of diesel soot particulates over Pt substituted LaMn_{1-x}Pt_xO₃ perovskite oxides. *Catalysis Today*, no. June, Elsevier, pp. 0–1.
117. O. Nife, V. Ivanov, A. Barantchikov, B. Churagulov y Y. Tretyakov. (2006). Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline. vol. 13, pp. 47–53.
118. H. Chen, G. Wei, X. Liang, P. Liu, H. He. Y. Xi y J. Zhu. (2019). The distinct effects of substitution and deposition of Ag in perovskite LaCoO₃ on the thermally catalytic oxidation of toluene, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 489, no. June, pp. 905–912.
119. D. Zhu, H. Zhu, y Y. Zhang. (2003). Microstructure and magnetization of single-crystal perovskite manganites nanowires prepared by hydrothermal method," vol. 249, pp. 172–175.
120. S. Ifrah, A. Kaddouri, P. Gelin, and D. Leonard. (2007). Conventional hydrothermal process versus microwave-assisted perovskites used in methane combustion. vol. 10, pp. 1216–1226.
121. G. Zou, Z. Fan, X. Yao, Y. Zhang, Z. Zhang, M. Chen y W. Shangguan. (2017). Catalytic performance of Ag/Co-Ce composite oxides during soot combustion in O₂ and NO_x: Insights into the effects of silver. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 38, no. 3, pp. 564–573.
122. S. Liu, X. Wu, W. Liu, W. Chen, R. Ran, M. Li y D. Weng. (2016). Soot oxidation over CeO₂ and Ag/CeO₂: Factors determining the catalyst activity and stability during reaction," *J. Catal.*, vol. 337, pp. 188–198.

123. A. Obuchi, J. Uchisawa, A. Ohi, T. Nanba y N. Nakayama. (2007). A catalytic diesel particulate filter with a heat recovery function. *Topics in Catalysis*, 42-43, 267-271.
124. T. Boger, D. Rose y P. Nicolin. (2015). Oxidation of Soot (Printex® U) in Particulate Filters Operated on Gasoline Engines. *Emission Control Science and Technology*, 1, 49-63.
125. H. Hayashi y S. Kubo. (2008). Computer simulation study on filtration of soot particles in diesel particulate filter. *Computers and Mathematics with Applications*, 55, 1450-1460.
126. J. Lupšz, M. Campolo y A. Soldati (2016). "Modelling soot deposition and monolith regeneration for optimal design of automotive DPFs," *Chem. Eng. Sci.*, 151, 36–50.
127. S. Raj, M. Hattori y M. Ozawa. (2019). Ag-doped ZrO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method for efficient diesel soot oxidation. *Materials Letters*, 234, 205-207.
128. T. Nanba, S. Masukawa, A. Abe, J. Uchisawa, y A. Obuchi. (2012). Morphology of active species of Ag/ZrO₂ for low-temperature soot oxidation by oxygen. *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 9, pp. 1961–1966.
129. S. Wagloehner, M. Nitzer-Noski y S. Kureti. (2015) , "Oxidation of soot on manganese oxide catalysts," *Chem. Eng. J.*, vol. 259, pp. 492–504.
130. V. R. Pérez y A. Bueno-lópez (2015). "Catalytic regeneration of Diesel Particulate Filters : Comparison of Pt and CePr active phases,". 279, 79–85.
131. Debora Fino, S. Bensaid, M. Piumetti y N. Russo. (2016). A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: From powder catalysts to structured reactors. *Applied Catalysis A: General*, 509, 75-96.
132. Deboshree Mukherjee et al. (2016). CO and soot oxidation activity of doped ceria: Influence of dopants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 197, 105-115.
133. H. He, X. Lin, S. Li, Z. Wu, J. Gao, J. Wu, W. Wen, D. Ye y M. Fu. (2018). The key surface species and oxygen vacancies in MnO_x(0.4)-CeO₂ toward repeated soot oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223, 134-142.
134. X. Lin, L. Shujun, H. Hui, W. Zeng, W. Junliang, C. Limin, Y. Daiqi y F. Mingli. (2018). Evolution of oxygen vacancies in MnO_x-CeO₂ mixed oxides for soot oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223, 91-102.
135. L. Wang, C. Zhang, and H. Huang. (2016). Catalytic oxidation of toluene over active MnO_x catalyst prepared via an alkali-promoted redox precipitation method. *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 118, no. 2, pp. 605–619.
136. J. Zhu, Q. Qi, H. Zhang, Y. Zhang, D. Sun y P. Liang. (2019). Catalytic oxidation of toluene, ethyl acetate and chlorobenzene over Ag/MnO₂-cordierite molded catalyst. *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10.

137. L. Qin, X. Huang, B. Zhao, Y. Wang, and J. Han, "Iron Oxide as a Promoter for Toluene Catalytic Oxidation Over Fe–Mn/γ-Al₂O₃ Catalysts," *Catal. Letters*, vol. 150, no. 3, pp. 802–814, 2020.
138. W. Zhang, J. Díez-ramírez, P. Anguita, C. Descorme, J. Luis, and A. Giroir-fendler, "Applied Catalysis B : Environmental Nanocrystalline Co₃O₄ catalysts for toluene and propane oxidation : Effect of the precipitation agent," vol. 273, no. May, 2020.
139. A. Giroir-Fendler *et al.*, "Synthesis of oxide supported LaMnO₃ perovskites to enhance yields in toluene combustion," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 29–37, 2016.
140. S. Suárez-Vázquez, S. Gil, J. García. (2018). *Appl. Catal., B.*, 223, 201-208.
141. C. Zhao, Q. Hao, Q. Zhang, N. Yan, J. Liu, B. Dou y F. Bin. (2019). Catalytic self-sustained combustion of toluene and reaction pathway over CuxMn_{1-x}Ce_{0.75}Zr_{0.25}/TiO₂ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 569, no. August 2018, pp. 66–74.
142. J.A. Silva, M. Xavier, E. Plaza y J. Campoy. (2018). A theoretical approach to study the magnetic and magnetocaloric properties in lanthanum manganites. *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 248-252.
143. Por Cecilia Blanco & Valeria Fuertes Valeria. (2015). Hablemos de Perovskitas. 2018, de Universidad Nacional de Córdoba, Argentina Sitio web:
<https://revistas.unc.edu.ar/index.php/Bitacora/article/download/12808/13013>
144. Q. Wu, L. Zhao, M. Wu, W. Yao, M. Qi, X. Shi. (2014). Fabrication of nanofibrous A- or B-sites substituted LaCoO₃perovskites with macroscopic structures and their catalytic applications. *Materials Research Bulletin*, 51, 295-301.
145. L. M. Feng *et al.* (2008). Formability of ABO₃ cubic perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 967-974.
146. Y.X. Wen, C.B. Zhang, H. He, Y.B. Yu, Y. Teraoka, *Catal. Today* 126 (2007) 400–405.
147. M. Oishi, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, *J. Solid State* 181 (2008) 3177– 3184.
148. T. Rajesh, A. Upadhyay y A.K. Sinha. (2014). Effect of Pt incorporation in LaBO₃(B=Mn,Fe,Co) perovskites on water gas shift activity, *J. Mol. Catal. A Chem.* 395. 506–513.
149. C.B. Ming, D.Q. Ye y H. Yi. (2009). Catalytic performance of precious metal-substituted LaCoO₃ over soot, *China Environ. Sci.* 29 (9) (2009) 924–928
150. H. Chen *et al.*, "The distinct effects of substitution and deposition of Ag in perovskite LaCoO₃ on the thermally catalytic oxidation of toluene," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 489, no. June, pp. 905–912, 2019.
151. M. Wu, S. Chen y W. Xiang. (2020). Oxygen vacancy induced performance enhancement of toluene catalytic oxidation using LaFeO₃ perovskite oxides," *Chem. Eng. J.*, vol. 387, p. 124101.

152. Anjana P Anantharaman et al. (2018). Ceria-samarium binary metal oxides: A comparative approach towards structural properties and soot oxidation activity. *Molecular Catalysis*, 451, 247-254.
153. Yinnian Liao. Ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of ceria nanorods and their catalytic properties for toluene oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 5054-5060.
154. Y. Wang et al. (2018). A comparative study of the catalytic oxidation of chlorobenzene and toluene over Ce-Mn oxides. *Molecular Catalysis*, 459, 61-70.
155. X-Ray data services (2019). Difracción de rayos X. Sitio web: <https://www.xdataser.com/index.php/difraccion-de-rayos-x/>
156. Moreno-Román, E. J., Cruz-López, A., García-Gómez, C., Zanella, R. & Suárez-Vázquez, S. I. Evaluation of the catalytic oxidation of soot by CeOX-LaMnO₃ at different O₂ pressures synthesized by ultrasonic-assisted hydrothermal method. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2020). doi:10.1007/s11356-020-08003-z
157. Instituto de Ecología (2019). Microscopía electrónica de barrido y microanálisis de elementos superficiales. Sitio web: <https://www.inecol.mx/inecol/index.php/es/ct-menu-item-25/ct-menu-item-27/17-ciencia-hoy/723-microscopia-electronica-de-barrido-y-microanalisis-de-elementos-del-cluster-cientifico-y-tecnologico-biomimic>
158. Universidad de Alicante (2019). Microscopía electrónica de transmisión. Sitio web: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-transmision.html>
159. I. Tuñón, E. Ortí, C. Gómez, J. L. Pascual-Ahuir, and I. S. Monzó, "Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea," *Univ. Val.*, pp. 1–54, 2009.
160. Bergada, Olga (2007). Diseño de catalizadores para una obtención limpia de 2-feniletanol. Universitat Rovira i Virgili. Sitio web: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/9086/3PARTEEXPERIMENTAL.pdf?sequence=4&isAllowed=y>
161. M. A. Ocsachoque, "DESARROLLO DE CATALIZADORES METÁLICOS PARA LA OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS," *Univ. Nac. la Plata*, 2012.
162. ThermoFisher (2019). FTIR Sample techniques- Diffuse Reflectance (DRIFTS)
163. S. I. Suárez-Vázquez, S. Gil, J. M. García-Vargas, A. Cruz-López, and A. Giroir-Fendler, "Catalytic oxidation of toluene by SrTi_{1-x}B_xO₃ (B = Cu and Mn) with dendritic morphology synthesized by one pot hydrothermal route," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 223, pp. 201–208, 2018.
164. Cambustion (2020). Non-dispersive Infra-Red (NDIR) detectors for CO and CO₂. Sitio web: <https://www.cambustion.com/products/ndir500/operating-principle>.
165. Monolithic (2019). Sensores de gas catalíticos vs NDIR. Sitio web: <https://dokumen.tips/engineering/diferencias-entre-sensores-de-gas-cataliticos-y-ndir.html>

166. S. Autret, C., Hejtmanek, J., Knizek, K., Marysko, M., Jirak, Z., Dlouha, M., Vratislav, "ID reference," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 1601, pp. 1–3, 2005.
167. F. K. Wakita, T., Yashima, M., "ID reference Ce₂O₃," pp. 8–9, 2008.
168. Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1991).
169. Q. Hu *et al.*, "Ceramics Facile syntheses of cerium-based CeMO₃ (M = Co , Ni , Cu) perovskite nanomaterials for high-performance supercapacitor electrodes," *J. Mater. Sci.*, 2020.
170. Xiao G, Xin S, Wang H, Zhang R, Wei Q, Lin Y (2019) Catalytic oxidation of styrene over Ce-substituted La_{1-x}Ce_xMnO₃ catalysts. *Ind Chem Res* 58:5388–5396. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05674>
171. J. A. Farfán, "Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estanato tipo perovskita (Ba,Sr)SnO₃," *Univ. Nac. Colomb.*, pp. 15–113, 2011.
172. C. Fang *et al.*, "Highly Dispersed Pt Species with Excellent Stability and Catalytic Performance by Reducing a Perovskite - Type Oxide Precursor for CO Oxidation," *Trans. Tianjin Univ.*, vol. 24, no. 6, pp. 547–554, 2018.
173. Brehm, J. A., Bennett, J. W., Schoenberg, M. R., Grinberg, I. & Rappe, A. M. The structural diversity of ABS₃ compounds with d⁰ electronic configuration for the B-cation. *The Journal of Chemical Physics* 140, 224703 (2014).
174. Ahmad J, Ahmad U, Hamad BS (2019) Synthesis and optical properties of La_{1-x}Ce_xMnO₃ studied by infrared reflectivity measurements. *Chin J Phys* 56:1439–1448.
175. Liu G, Li J, Yang K, Tang W, Liu H, Yang J, Yue R, Chen Y (2015) Effects of cerium incorporation on the catalytic oxidation of benzene over flame-made perovskite La_{1-x}Ce_xMnO₃ catalysts. *Particuology* 19:60–68.
176. B. Zhao, R. Ran, L. Yang, X. Wu, Z. Si, and D. Weng, "Comparative study of La_{1-x}Ce_xMnO_{3+δ} perovskites and Mn–Ce mixed oxides for NO catalytic oxidation," *J. Rare Earths*, 2020.
177. Li B, Yang Q, Peng Y, Chen J, Deng L, Wang D, Hong X, Li J (2019) Enhanced low-temperature activity of LaMnO₃ for toluene oxidation: the effect of treatment with an acidic KMnO₄. *ChemEng J* 366: 92–99.
178. Macías-Sotelo C, Cruz-López A, Suárez-Vázquez SI (2019) SrTi_{1-x}Mn_xO₃ and MnOX/SrTiO₃ with dendritic morphology: a comparison of physico-chemical properties and soot catalytic combustion. *Mater Chem Phys* 228:194–200.
179. L. Xing, Y. Yang, C. Cao, D. Zhao, Z. Gao, W. Ren, Y. Tian, T. Ding, X. Li, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6 (2018) 16544-16554.
180. H. Zhang, C. Zhou, M.E. Galvez, P. Da Costa, Y. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 462 (2018) 678-684
181. S. Liu, X. Wu, J. Tang, P. Cui, X. Jiang, C. Chang, W. Liu, Y. Gao, M. Li, D. Weng, *Catal. Today* 281 (2017) 454-459.

182. D. Mukherjee and B. M. Reddy, "Noble metal-free CeO₂-based mixed oxides for CO and soot oxidation," *Catal. Today*, vol. 309, no. April 2017, pp. 227–235, 2018.
183. G. Peron, A. Glisenti, *Topics in Catal.* 62 (2019) 244-251.
184. W. Y. Hernández et al. (2015) "La/Sr-based perovskites as soot oxidation catalysts for Gasoline Particulate Filters," *Catal. Today*, 258, 525–534.
185. J.C. Martínez-Munuera, M. Zoccoli, J. Giménez-Mañogil, A. García-García, *Appl. Catal. B*, 254 (2019) 706-720.
186. S.I. Suárez-Vázquez, A. Cruz-López, C.E. Molina-Guerrero, A.I. Sánchez-Vázquez, C. Macías-Sotelo, *Catalysts* 8 (2018) 71 1-11.
187. J-J. Li, En-Qi-Yu, S. Cai, X. Chen, J. Chen. *Appl. Catal. B* 240 (2019) 141-152.
188. Z. Wang, G. Shen, J. Li, H. Liu, Q. Wang, and Y. Chen, "Catalytic removal of benzene over CeO₂-MnO_x composite oxides prepared by hydrothermal method," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 138–139, pp. 253–259, 2013.
189. Freitag, C. et al. On the role of monomeric vanadyl species in toluene oxidation over V₂O₅/TiO₂ catalysts: A kinetic study using the TAP reactor. *Catal. Today* 91–92, 143–147 (2004).
190. X. Yang, X. Ma, X. Yu, and M. Ge, "Exploration of strong metal-support interaction in zirconia supported catalysts for toluene oxidation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 263, no. August, p. 118355, 2020.
191. M. G. Jeong, E. J. Park, H. O. Seo, K. D. Kim, Y. D. Kim, and D. C. Lim, "Humidity effect on photocatalytic activity of TiO₂ and regeneration of deactivated photocatalysts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 271, pp. 164–170, 2013
192. V. A. N. Hengstum and V. A. N. Ommen, "Infrared Study of the Selective Oxidation of Toluene o-Xylene on Vanadium Oxide / PO₂," vol. 330, pp. 323–330, 1986.